Dr. Zofja Zaleska-Mazurkiewicz

Synthese des 9.9-Diphenyl-1.4-naphthochinomethans (p-Naphthofuchsons) und verwandter Verbindungen

Synthese

des

9.9-Diphenyl-1.4-naphthochinomethans (p-Naphthofuchsons) und verwandter Verbindungen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Zofja Zaleska-Mazurkiewicz

aus Łęczyca (Königreich Polen).

ACAD
BIBL

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1912

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0090

Drogim Rodzicom

pracę tę

poświęcam.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit vom Dezember 1909 bis zum Juli 1911 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

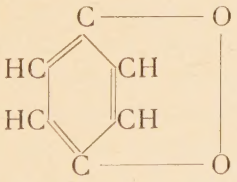
Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Seitdem das Chinon im Jahre 1838 von Woskresensky [1] entdeckt worden ist, hat es teils selbst, teils in seinen Abkömmlingen die Forschung andauernd beschäftigt. Bezüglich seiner Konstitution sprach Kekulé [2] die Ansicht aus, daß ihm die Formel

$$OC = CH - CH = CH - CH = CO$$

zukäme, die aber bald verlassen wurde zu gunsten der von Graebe [3] aufgestellten sogenannten Superoxydformel,

I. 

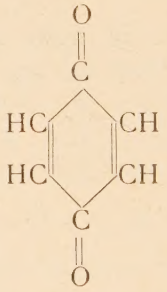
,

welche die gleiche Bindung der Sauerstoffatome aufweist, die im Wasserstoffsuperoxyd, HO-OH, angenommen wird. Für diese Formel spricht, daß bei manchen

[1] Ann. der Chem. **27,** 268 (1838).
[2] Ann. der Chem. **137,** 134 (1866).
[3] Z. f. Chem. (N. F.) **3,** 39 (1876), oder Ann. der Chem. **146,** 1 (1868).

Reaktionen des Chinons die beiden Sauerstoffatome durch zwei einwertige Atome oder Radikale vertreten werden können, so bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid, welche p-Dichlorbenzol liefert. Die Formel I erklärt auch sehr gut die Beziehungen des Hydrochinons zum Chinon und die oxydierenden Wirkungen des letzteren. Aber auch diese Formel wurde von der Mehrzahl der Chemiker wieder aufgegeben, als Fittig [1] die sogenannte Diketonformel aufstellte :

II.



Gegen letztere Form scheint zu sprechen, daß ihr zufolge das Chinon kein eigentliches Benzolderivat ist, sondern eine alicyclische Verbindung, ein Cyclohexadiendion-1,4, dessen so überaus leichte Bildung und Rückverwandlung in einen echten Benzolkörper gewiß auffallend ist. Andererseits wird die Diketonformel gestützt durch den von H. Goldschmidt [2] geführten Nachweis, daß das Chinon ganz analog den Ketonen mit Hydroxylamin reagiert und dabei ein Mono- wie auch ein Dioxim [3] liefert. Die Äthylenbindungen der

[1] Ann. der Chem. **180,** 23 (1876).

[2] Ber. **17,** 213 (1884).

[3] Nietzki und Kehrmann, Ber. **20,** 613 (1887); Nietzki und Guitermann, Ber. **21,** 428 (1888); O. Fischer und Hepp, ebenda, 685.

Formel II lassen eine Additionsfähigkeit für Halogene erwarten, die in der Tat von Nef[1] nachgewiesen worden ist: Chlor und Brom bilden mit Chinon Di- und Tetrahalogenide. Auf die Chinonformel von Thiele[2] und ihre interessante Begründung kann hier nur verwiesen werden.

Ganz vor kurzem hat Hantzsch[3] beiläufig bemerkt, daß sich die « Unzulänglichkeit der Strukturchemie, die ‚richtige' Chinonformel darzustellen, immer deutlicher herausstellt », ohne aber eine andere präzise Anschauung an die Stelle der bisherigen zu setzen.

Die Ansichten über die Konstitution des Chinons sind naturgemäß von entscheidender Bedeutung für die Auffassung seiner Derivate. Von ihnen interessieren uns an dieser Stelle nicht diejenigen, welche sich durch Substitution der Wasserstoffatome ableiten, sondern nur die, welche durch Vertretung der Sauerstoffatome zustande kommen. Letztere Verbindungen nennen O. Hinsberg und A. Himmelschein[4] Chinoïde und definieren sie folgendermaßen: « Unter einem Chinoïd verstehen wir eine Verbindung, welche die Atomgruppierung des o- oder p-Chinons

[1] Journ. f. pr. Ch. [2], **42,** 182 ff. (1890).

[2] Ann. der Chem. **306,** 132 (1899); vergl. dazu Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **68,** 508 (1903).

[3] Ber. **40,** 340 (1907).

[4] Ber. **29,** 2024 (1896).

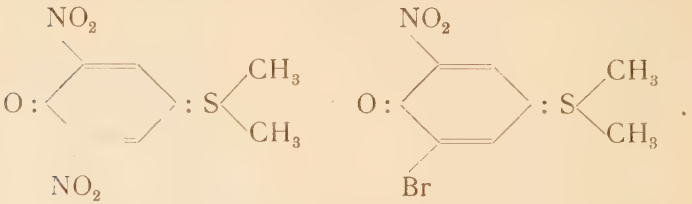
enthält. Die doppelten Bindungen können dabei außer durch Sauerstoff und Stickstoff auch durch Kohlenstoff, Schwefel u. a. mehrwertige Elemente gesättigt sein ; an Stelle des Benzolringes können andere sechsgliederige Ringe treten. »

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß, wo im folgenden Chinone und Chinoïde genannt werden, stets die p-Verbindungen gemeint sind.

Werfen wir nun einen Blick auf die wichtigsten Arten von Chinoïden.

Man sollte erwarten, daß der Sauerstoff der Chinone durch Schwefel ähnlich vertreten werden könnte, wie in den Aldehyden und Ketonen. Merkwürdigerweise ist es aber bisher noch nicht gelungen, Thiochinone darzustellen.

Zincke und W. Glahn [1], die sich vor kurzem mit diesem Problem beschäftigten, haben indessen Monothioverbindungen erhalten, die den gesuchten Thiochinoïden nahestehen und als Thioniumchinone aufgefaßt werden können, z. B. entsprechend den Schemata :



Auch die den Ketoniminen analogen Chinonimine von den Formeln

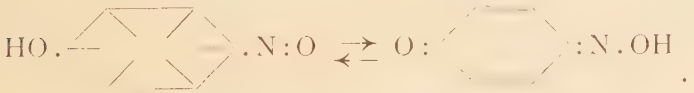
[1] Ber. **40,** 3039 (1907).

sind erst vor wenigen Jahren von Willstätter[1] und einigen seiner Schüler dargestellt worden. Das Monoimin läßt sich durch Oxydation einer ätherischen oder benzolischen Lösung von p-Amino-phenol mit Silberoxyd, beziehungsweise Bleisuperoxyd gewinnen. Das Diimin entsteht analog aus p-Phenylendiamin. Beide Imine sind farblos und außerordentlich zersetzlich. Sie sind die Muttersubstanzen wichtiger Farbstoffklassen — der Indamine und Indophenole.

Als einfachste Abkömmlinge der Imine erscheinen die Chinonchlorimine,

die aus den salzsauren Salzen des p-Aminophenols, bezw. des Phenylendiamins durch Oxydation mit Chlorkalklösung erhalten werden können.

Hierher gehören auch die schon erwähnten Oxime des Chinons, die sowohl bei der Einwirkung wäßriger oder alkoholischer Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone, wie auch bei der Reaktion von salpetriger Säure auf Phenole entstehen. Gemäß letzterer Bildungsweise der Monoverbindungen hat man dieselben lange Zeit als Nitrosophenole aufgefaßt. Wahrscheinlich liegt Tautomerie vor im Sinne der Schemata:



Man sollte erwarten, daß, ähnlich wie das Hydroxyl-

[1] Ber. **37,** 1494, 4605 (1904) und **38,** 2244 (1905).

amin, auch Phenylhydrazin auf Chinone einwirke unter Bildung von Mono- und Dihydrazonen. Das ist indessen nicht der Fall. Die Chinone [1] der Benzolreihe oxydieren vielmehr das Phenylhydrazin, indem sie selbst in Hydrochinone übergehen:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5 . NH . NH_2 = C_6H_4(OH)_2 + \\ + C_6H_6 + N_2 \quad .$$

Wohl aber vermögen die Chinone sich mit asymmetrisch acylierten Phenylhydrazinen [2], z. B. β-Benzoylphenylhydrazin, in normaler Weise zu vereinigen, desgleichen auch mit Semicarbazid. [3]

Als komplizierteres Chinoïd ähnlicher Art sei das Chinonazin angeführt:

das nach Willstätter und Benz [4] durch Oxydation von p-Azophenol $HO . C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . OH$ mittels Silberoxyd oder Bleisuperoxyd darstellbar ist.

Während Arylderivate der Chinonimine schon seit langem bekannt sind (siehe unten), ist die Darstellung von Alkyliminen erst neuerdings gelungen. Willstätter und Pfannenstiel [5] erhielten sie, ähnlich wie die Imine selbst, durch sehr vorsichtige Oxydation von

[1] Zincke, Ber. **18,** 786, Anmerkung (1885).
[2] William Mc. Pherson, Ber. **28,** 2415 (1895).
[3] Thiele und Barlow, Ann. der Chem. **302,** 311 (1898).
[4] Ber. **39,** 3482 (1906).
[5] Ber. **38,** 2244 (1905).

p-Oxy-methylanilin, beziehungsweise symmetrischem Dimethyl-p-phenylendiamin.

Die Krystalle des Monomethylimins verpuffen freiwillig sofort nach der Isolierung. Dagegen sind das Chinonphenylimin (Chinon-monanil) und das Chinondiphenyldiimin (Diphenyl-p-azophenylen oder Chinondianil),

, bezw.

beständige Verbindungen. E. von Bandrowski erhielt das Monanil [1] durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin in Benzollösung mit Quecksilberoxyd, das Dianil in analoger Weise aus Diphenyl-p-phenylendiamin [2]. Nicht ganz so beständig ist das Chinonphenyldiimin,

das nach Willstätter und Moore [3] von Wasser schon in der Kälte in das eben genannte Chinonphenylmonoimin verwandelt wird. Erwähnt sei, daß das Phenyldiimin bei Gegenwart von Säure sehr leicht eine interessante Polymerisation erleidet, auf deren Produkt (Emeraldin) hier nicht eingegangen werden kann.

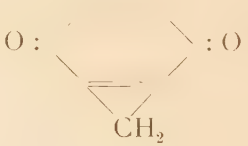
[1] Monatshefte für Chemie **9,** 134 (1888).

[2] Monatshefte für Chemie **8,** 478 (1887); vergl. auch **7,** 875 (1886).

[3] Ber. **40,** 2665 (1907).

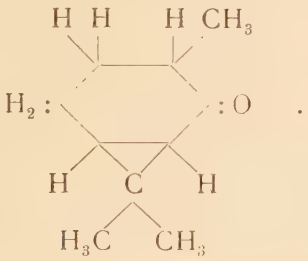
Von besonderer Wichtigkeit für die vorliegende Arbeit sind diejenigen Verbindungen, die sich theoretisch von dem Chinon durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen die Methylengruppe ableiten. Die einfachste Verbindung dieser Art würde der Formel

entsprechen. Sie ist bisher leider nicht bekannt. Zincke [1] hat dafür den Namen Methylenchinon eingeführt, den Bistrzycki [2] durch die Bezeichnung Chinomethan, genauer Benzochinomethan, ersetzt hat, weil, wie er sagt, jene « Benennung weder einwandfrei gebildet, noch für die Ableitung von Namen der Derivate besonders geeignet » sei. In der Tat erscheint es nicht zweckmäßig, eine Substitution von Sauerstoff durch Vorsetzung des Namens der substituierenden Gruppe(n) vor die Bezeichnung der Stammsubstanz zu bilden, ein Verfahren, das nur angewendet werden sollte und gewöhnlich auch nur befolgt wird, wenn es sich um die Bezeichnung von Verbindungen handelt, die durch Vertretung von Wasserstoff zustande gekommen sind. Dem allgemeinen Brauche nach wäre die Bezeichnung Methylenchinon (analog Chlorchinon, Nitrochinon usw.) für eine Verbindung von der Formel



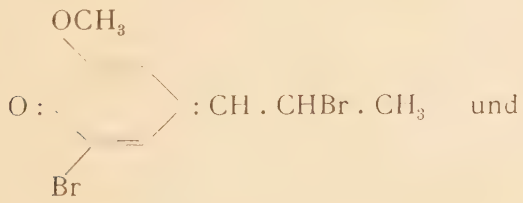
[1] Ann. der Chem. **320,** 149 (1902).
[2] Ber. **36,** 2336 (1903).

anzuwenden, die allerdings bisher auch noch nicht bekannt ist, deren Ringsystem aber sehr wohl existenzfähig sein könnte, da ja im Caron ein ähnliches Gebilde vorliegt :

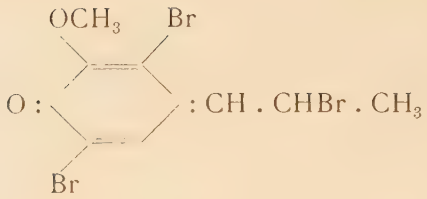


Ebensowenig wie das Chinomethan sind einfache Derivate desselben bisher bekannt, und selbst seine höheren einkernigen Substitutionsprodukte sind erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit aufgefunden worden, während mehrkernige Abkömmlinge des Chinomethans schon vor langen Jahren dargestellt worden sind (siehe Seite 16).

Als die ersten einkernigen Chinomethane dürften die von Zincke und Hahn[1] aus Pseudobromiden des Isoeugenols gewonnenen Verbindungen der Formeln

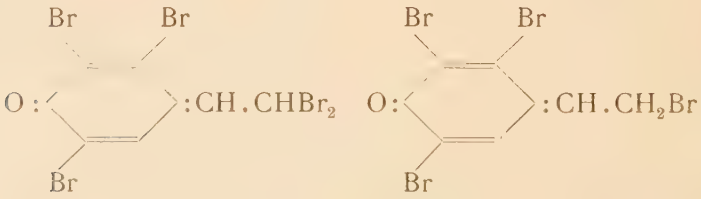


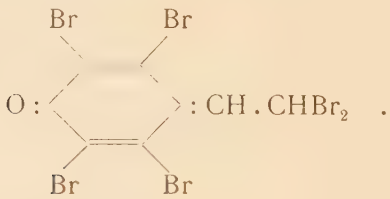
[1] Ann. der Chem. **320,** 155 (1901) und **329,** 2 (1903).



zu betrachten sein.

Einfacher konstituiert sind drei weitere Chinomethane, welche Zincke, Siebert und Reinbach[1] aus Pseudobromiden, die sich vom p-Äthylphenol ableiten, dargestellt haben, und denen folgende Formeln zukommen:

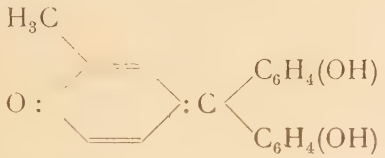




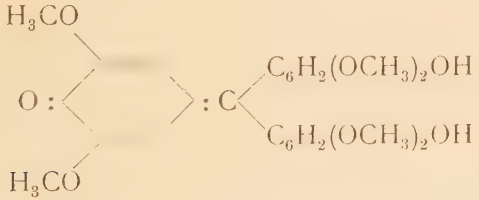
Dagegen dürfen gewisse mehrkernige Chinomethanabkömmlinge, als die am längsten bekannten Chinoïde betrachtet werden, nämlich die Rosolsäure und das Aurin. Gewöhnlich nimmt man an, daß der Farbstoff,

[1] Ann. der Chem. **320,** 151, 177 (1901) und **322,** 174 (1902).

den Friedlieb Ferdinand Runge [1] im Jahre 1834 durch Oxydation eines Phenolgemisches aus Steinkohlenteer erhalten hatte, aus unreiner Rosolsäure bestand. Ist das richtig, so wäre dieses komplizierte Chinoïd [2]



noch vor dem Chinon selbst bekannt geworden. Mit größerer Sicherheit kann man sagen, daß das blaue Eupitton, das Reichenbach [3] ein Jahr darauf aus Buchenholzteer gewann, in der Tat ein Chinoïd vorstellt :



Die in den obigen Formeln ausgedrückten Anschauungen über die Konstitution der beiden Verbindungen wurden erst einige Jahrzehnte nach ihrer Auffindung sichergestellt. Namentlich hat die Strukturermittlung bei der Rosolsäure viel Mühe gekostet und gelang vollständig erst im Jahre 1878 Caro und Graebe [4]. Diese

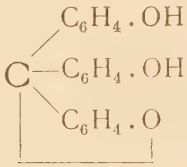
[1] Poggendorffs Annal. **31,** 70 und 77.

[2] Die Stellung der Methylgruppe ist fraglich ; sie könnte sich auch in einem der beiden anderen Benzolkerne befinden.

[3] Schweigg. Journ. **68,** 1 ; vergl. Grätzel, Ber. **11,** 2085 (1878) ; Liebermann, Ber. **11,** 1104 (1878).

[4] Ber. **11,** 1116, 1348 (1878).

Forscher schrieben die Formel des Aurins, das sich von der Rosolsäure nur durch den Mindergehalt eines Methyls unterscheidet, im Übrigen aber ohne jeden Zweifel gleich gebaut ist, folgendermaßen:



Dieses Schema entsprach der damals allgemein angenommenen (Seite 7 erwähnten) Superoxydformel des Chinons. Nachdem die letztere aber durch Fittig abgeändert worden war (Seite 8), schrieb Nietzki[1] die Formel des Aurins folgendermaßen:

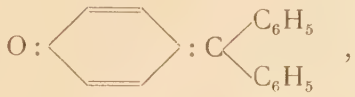
Das Aurin erscheint hiernach als ein Dioxydiphenylchinomethan. Denkt man sich die beiden Hydroxyle durch Aminogruppen und den Sauerstoff durch das Radikal-Imin ersetzt, so gelangt man zu der Formel:

welche der Iminbase (Anhydrobase) der Pararosanilin-Salze zukommt, wie Emil und Otto Fischer[2] nach-

[1] Chemie der org. Farbstoffe, I. Aufl. S. 88 (1889). Vergleiche dazu v. Baeyer und Villiger, Ber. **37**, 2850 (1904).

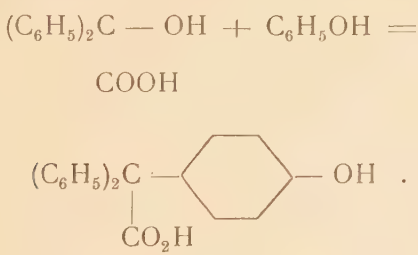
[2] Ann. der Chem. **194**, 826 (1878).

gewiesen und A. von Baeyer und Villiger [1] neuerdings erörtert haben. Die Muttersubstanz beider Verbindungen, des Aurins wie auch des Pararosanilins, und der zahllosen analog gebauten Farbstoffe ist demnach ein Chinoïd von der Formel



das man als Diphenylchinomethan bezeichnen kann. Es wurde erst viel später als die davon ableitbaren Oxy- und Aminoverbindungen dargestellt und zwar im Jahre 1903 von Bistrzycki und Herbst [2] auf folgendem Wege:

Durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol in Benzollösung bei Gegenwart von wasserfreiem Zinntetrachlorid hatten Bistrzycki und Nowakowski [3] glatt und bequem p-Oxytriphenylessigsäure erhalten:



Die Säure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur unter fast quantitativer Ab-

[1] Ber. **37,** 1183, 2848, 2867 (1904). Ber. **38,** 576, 581 (1905).
[2] Ber. **36,** 2333 (1903).
[3] Ber. **34,** 3063 (1901).

spaltung von Kohlenoxyd.[1] Gießt man diese Lösung in Wasser, so scheidet sich p-Oxytriphenylcarbinol (I) aus. Dasselbe läßt sich mit Methyljodid und Ätzkali in den entsprechenden Dimethyläther (II) überführen, der beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in p-Methoxytriphenylcarbinol (III) übergeht. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des letzteren scheidet sich fast quantitativ p-Methoxytriphenylchlormethan (IV) aus, das, für sich auf 180–200° erhitzt, Methylchlorid abspaltet und Diphenylchinomethan (V) liefert. Der Gang der ganzen Synthese läßt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

I. $(C_6H_5)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C} - C_6H_4 \cdot OH$

II. $(C_6H_5)_2\underset{\underset{OCH_3}{|}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

III. $(C_6H_5)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

IV. $(C_6H_5)_2CCl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$

V. $(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : O$

Auf alle Verbesserungen[2] dieser Methode näher einzugehen, ist hier nicht erforderlich. Nur sei erwähnt, daß Baeyer und Villiger[3] einerseits, Auwers und

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. **34,** 3073 (1901); vergleiche Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 63 (1906).

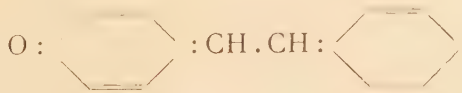
[2] Vergl. Graf Rostworowski, Dissert., Freiburg (Schweiz), 1911, S. 27 ff.

[3] Ber. **36,** 2333 (1903).

Schröter andererseits[1] gefunden haben, daß das Diphenylchinomethan auch durch direkte Anhydrisierung des p-Oxytriphenylcarbinols bei höherer Temperatur erhalten werden kann. Um seine Beziehungen zum Fuchsin anzudeuten, schlugen Baeyer und Villiger[2] dafür die Bezeichnung p-Fuchson vor, die nun vielfach neben dem Namen Diphenylchinomethan gebraucht wird.

Das Studium dieses diphenylierten Chinomethans ist für die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe von erheblichem Interesse. Vom rein theoretischen Gesichtspunkte aus wäre auch die Darstellung und Untersuchung einfacher gebauter Chinomethanabkömmlinge von Bedeutung. Leider sind die hier zunächst in Betracht kommenden Verbindungen, das Monophenyl-, oder das Dimethyl-, oder das Monomethylchinomethan bisher ebenso wenig dargestellt worden, wie das Chinomethan selbst oder andere einfache (einkernige) halogenfreie Derivate desselben. Dagegen kennt man eine Reihe komplizierterer Chinomethanabkömmlinge, deren wichtigste hier noch kurz erwähnt werden mögen, bevor wir uns zu dem Thema der vorliegenden Arbeit wenden (S. 26), die in nächster Beziehung zum Diphenylchinomethan steht.

Das von Zincke mit Fries[3] und mit Münch[4] untersuchte Stilbenchinon,



[1] Ber. **36,** 3253 (1903).
[2] Ber. **37,** 2856 und 3209 (1904).
[3] Ann. der Chem. **325,** 11, 44 (1902).
[4] Ann. der Chem. **335,** 157 (1904).

stellt ein Chinomethan vor, in dem ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch einen zweiten Chinomethanrest ersetzt ist. Es läßt sich z. B. durch vorsichtige Oxydation von Dioxystilben,

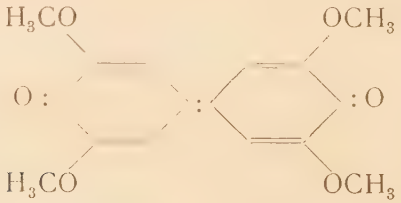
gewinnen.

Etwas einfacher gebaut wäre ein Chinoïd folgender Formel

$$O : C_6H_4 : C : C_6H_4 : O \quad ,$$

dessen Bildung man bei der Oxydation von p_2-Dioxydiphenylmethan erwarten könnte. Es ließ sich jedoch bisher nicht gewinnen. Dagegen ist das Diphenochinon,

von Willstätter und Kalb [1] vor wenigen Jahren dargestellt worden und zwar durch Oxydation von p_2-Dioxydiphenyl mit Bleisuperoxyd in indifferenten Lösungsmitteln. Es ist der Stammkörper des lange bekannten Coerulignon oder Cedrirets, das nach C. Liebermann [2] als Tetramethoxydiphenochinon aufzufassen ist:



[1] Ber. **38,** 1232 (1905).

[2] Ann. der Chem. **169,** 221 ff. (1873); Ber. **8,** 69 (1875). Vergl. Reichenbach, Berz. Jahresb. **15,** 408 (1835), oder Ber. **8,** 68, Anmerkung 4.

Weitere Abkömmlinge des Diphenochinons sind von Auwers und Markowits [1] dargestellt worden.

Wie das Chinomethan sich vom Chinon durch Austausch eines Sauerstoffatoms gegen die Methylengruppe ableitet, so kann das p-Xylylen,

durch Einführung zweier Methylengruppen für die beiden Sauerstoffatome entstanden gedacht werden. Dieser Kohlenwasserstoff selbst ist noch unbekannt, doch ist es Thiele und Balhorn [2] gelungen, das orange gefärbte Tetraphenyl-p-xylylen,

darzustellen und zwar folgendermaßen. Terephthalsäuredimethylester (I) wurde mittels Phenylmagnesiumbromid in den Dimethyläther des Tetraphenyl-p-xylylenglykols (II) übergeführt, der mit Hilfe von Bromwasserstoff in ein Bromid (III) verwandelt wurde. Aus diesem läßt sich Brom mittels Silber oder Kupfer sehr leicht abspalten, wobei Tetraphenyl-p-xylylen (IV) entsteht:

I. $CH_3OOC.C_6H_4.COOCH_3$

II. $CH_3O.C - C_6H_4 - C.OCH_3$

H_5C_6 C_6H_5 H_5C_6 C_6H_5

[1] Ber. **38,** 226 (1905).

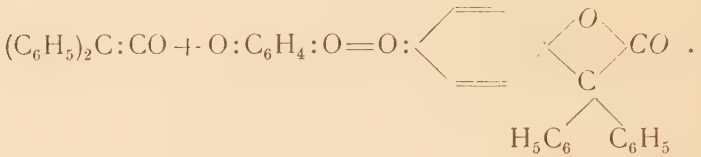
[2] Ber. **37,** 1464 (1904).

III. $Br.C - C_6H_4 - C.Br$

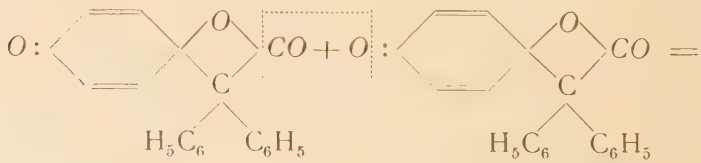
$H_5C_6 \quad C_6H_5 \quad H_5C_6 \quad C_6H_5$

IV. $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$.

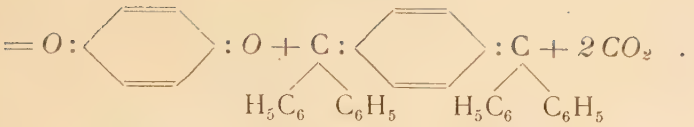
Zu dem gleichen Kohlenwasserstoff gelangte neuerdings Staudinger [1] auf einem sehr interessanten Wege: Durch Addition von Diphenylketen an Chinon bildet sich das β-Lacton des 4-Diphenyl-carboxy-methyl-chinols :



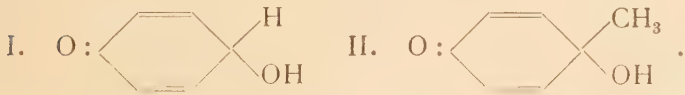
Durch Erhitzen kann letzteres in verschiedener Weise zerfallen : wird es im Vakuum 24 Stunden lang auf 100–110° erwärmt, so spaltet es Kohlendioxyd ab, wie in der vorstehenden Formel durch *Kursiv*druck angedeutet, und liefert im wesentlichen Diphenyl-chinomethan. Erhitzt man das β-Lacton dagegen auf seinen Schmelzpunkt (143°) oder, in Xylol gelöst, bis auf den Siedepunkt desselben, so entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Chinon das Tetraphenyl-p-xylylen, das Staudinger Tetraphenylchinodimethan nennt. Die Reaktion läßt sich im Sinne des folgenden Schemas verstehen :



[1] Ber. **41**, 1356, 1493 (1908).



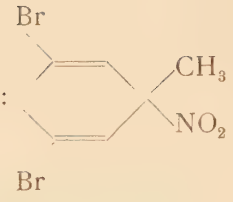
Soeben wurde ein kompliziertes Derivat (das β-Lacton) eines Chinols erwähnt. Chinole sind gleichfalls Chinoïde, die den Methylenchinonen nahe stehen und durch zahlreiche, zum Teil außerordentlich überraschende Reaktionen gekennzeichnet sind. Auf diese Körperklasse hier näher einzugehen, ist nicht erforderlich. Es mag genügen anzugeben, daß die einfachsten Chinole den folgenden Formeln entsprechen:

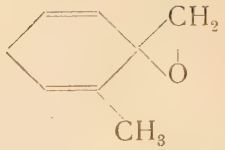


Sekundäres Chinol — Tertiäres Chinol

Die Verbindung von der Formel (I) ist noch unbekannt, die Formel (II) kommt dem Toluchinol zu. Diese namentlich von Zincke[1], Auwers[2] und Bamberger[3] bearbeitete umfangreiche Körperklasse unterscheidet sich von den bisher besprochenen Chinoïden dadurch, daß bei ihren Vertretern ein Chinonsauerstoffatom durch zwei einwertige Radikale ersetzt erscheint, während in jenen anderen Chinoïden das Sauerstoffatom durch eine zweiwertige Gruppe vertreten war. An die Chinole schließen sich ähnliche Chinoïde, wie die Chinitrole (z. B. Formel III) und die Chinoloxyde

[1] Ber. **34,** 253 (1901).
[2] Ber. **35,** 443 (1902).
[3] Ber. **33,** 3607, 3624, Anmerk. (1900); **35,** 1426, 1429, (1902).

III. 

IV. 

(Formel IV), mit deren Erwähnung wir uns hier gleichfalls begnügen müssen.

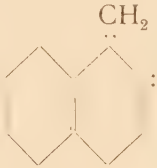
Die vorliegende Arbeit knüpft, wie erwähnt, an das Diphenylchinomethan von Bistrzycki und Herbst (S. 19) an. Ähnlich wie dieses aus dem entsprechenden p-Oxytriphenylcarbinol erhalten worden war, ist im hiesigen Laboratorium eine Reihe von analogen Oxycarbinolen in die zugehörigen Chinomethane übergeführt worden. Diese Oxycarbinole wurden ihrerseits durch Entcarbonylierung der Säuren dargestellt (S. 20), die durch Paarung von Benzilsäure mit verschiedenartigen Phenolen, z. B. mit o-Kresol [1], Guajacol [2], o-Chlorphenol [3] gewonnen worden waren. Dabei zeigte sich, daß nicht alle derartigen Oxytriphenylcarbinole in gut charakterisierte Chinoïde überführbar waren. Wohl scheint die Reaktion (Anhydrisierung, beziehungsweise Abspaltung von Methylchlorid aus den entsprechenden Methoxychloriden) fast immer vor sich zu gehen ; aber die gebildeten Chinoïde sind oft nicht zu fassen (vrgl. S. 54, Anm. 1), sei es wegen Krystallisationsschwierigkeiten, sei es infolge sekundärer Veränderungen. Auch die wohldefinierten Chinoïde lassen sich, mit Ausnahme des vom o-Kresol abgeleiteten, nicht gerade leicht

[1] Bistrzycki und Zurbriggen. Ber. **36,** 3558 (1903).

[2] Tarczyński, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1904, S. 29.

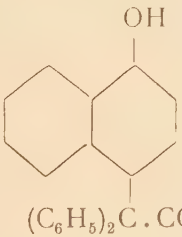
[3] Borzuchowski, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1911, Seite 20.

darstellen wegen ihrer großen Neigung, durch Aufnahme von Wasser, z. B. aus der Luft, in Oxycarbinole zurückzugehen. Die Zahl der auf diesen Wegen gewonnenen Chinomethane ist daher nicht groß und ihre Kenntnis noch mangelhaft. Einfache p-Naphthochinomethane (ohne Farbstoffcharakter) waren bisher überhaupt noch nicht bekannt; doch verdient hier hervorgehoben zu werden, daß das o-Naphthochinomethan,



vor nicht langer Zeit von Fries und Hübner[1] dargestellt worden ist.

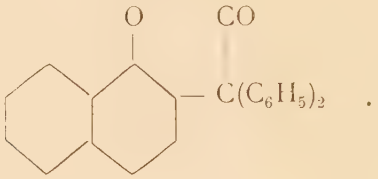
Da das Diphenyl-p-naphthochinomethan, vielleicht die Muttersubstanz von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen (vrgl. S. 60), ohne Zweifel von Interesse wäre, ist im hiesigen Laboratorium die Kondensation von α-Naphthol mit Benzilsäure bereits untersucht worden[2] in der Hoffnung, dabei eine 4-Oxy-1-naphthyldiphenylessigsäure,



[1] Ber. **39,** 435 (1906). Das bisher bekannte einfachste o-Chinomethan ist das sog. o-Isodurylenchinon von Zincke u. Hohorst, Ann. d. Chem. **353,** 368 (1907).

[2] Geipert, Ber. **37,** 671 (1904).

zu erhalten, die durch Entcarbonylierung und Anhydrisierung in das gewünschte Naphthochinoïd hätte übergehen können. Allein die genannte Kondensation führte nicht zur p-Oxysäure, sondern ergab ausschließlich das Lacton der isomeren o-Oxysäure:



Der Gedanke lag nahe, den Eintritt des Benzilsäurerestes in die 2-Stellung des Naphthalinringes dadurch zu verhindern, daß man anstatt des 1-Naphthols selbst ein in 2 substituiertes Naphtholderivat anwendete und zwar ein solches, dessen Substituent eliminiert werden konnte, nachdem es eventuell gelungen war, den Benzilsäurerest in die Stellung 4 zu dirigieren.

Von dieser Erwägung ausgehend, schlug mir Herr Prof. Dr. Bistrzycki vor, die 1-Oxy-2-naphthoesäure mit Benzilsäure und ähnlichen Säuren, nämlich 4-4′-Dimethylbenzilsäure und Diphenylenglykolsäure [1], zu paaren und die Reaktionsprodukte im Sinne der obigen Ausführungen weiter zu untersuchen.

Über die Ergebnisse dieser Studien berichtet der experimentelle Teil.

[1] Vergl. Bistrzycki und Blaser, Ber. **41,** 692 (1908), und Bistrzycki und F. v. Weber, Ber. **43,** 2496 (1910).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

Die Benzilsäure wurde aus Benzaldehyd dargestellt, indem dieser zunächst in Benzoïn und weiter in Benzil übergeführt wurde. Hierbei wurden die genauen Vorschriften befolgt, die sich bei Levy und Bistrzycki [1] finden. Zur Umwandlung des Benzils in Benzilsäure diente die vortreffliche, genaue Vorschrift Hans von Liebigs [2].

Weniger bequem ist die Darstellung der 4.4'-Dimethylbenzilsäure (p-Tolilsäure), die seit kurzem durch Gisiger [3] und Gattermann [4] bekannt geworden ist. Gestützt auf diese beiden Autoren hat A. Blaser [5] eine Vorschrift ausgearbeitet, die, weil weniger leicht zugänglich, im folgenden wiedergegeben sei.

Eine Mischung von 50 g p-Toluylaldehyd (bezogen

[1] Anleitung zur Darstellung organ. Präparate. 4. Aufl. (1902), S. 160—163.

[2] Ber. **41,** 1644 (1908).

[3] Inaug.-Dissert. Basel (1905), sowie Ber. **39,** 3589 (1906).

[4] Ann. der Chem. **347,** 364 (1906).

[5] Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1909, S. 19—21.

von den « Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse » in Mülhausen i. E.) mit 100 g Alkohol von 95 Vol.-Proz. wird unter Zusatz einer Lösung von 10 g Cyankalium in 25 ccm Wasser 1 ½ bis 2 Stunden in nicht zu starkem Sieden gehalten. Beim Abkühlen und besonders beim Impfen mit einigen Kryställchen scheidet sich p-Toluoïn (4.4′-Dimethylbenzoïn) vom Schmelzpunkt 88° in gelb gefärbten Krystallen aus, die für die Weiterverarbeitung bereits hinlänglich rein sind. Aus den Mutterlaugen läßt sich nach Zusatz von nicht zu viel Wasser noch eine weitere Menge von Toluoïn gewinnen. Sollte beim ersten Abkühlen des Reaktionsgemisches keine Krystallisation erfolgen, so fälle man das rohe Toluoïn durch Zusatz von viel Wasser aus, gieße die Mutterlauge von der halbfesten Masse ab, löse diese noch einmal in heißem Alkohol und suche jetzt abermals durch Abkühlen eine Krystallisation zu erreichen.

Nun werden je 45 g p-Toluoïn auf dem siedenden Wasserbade mit 35 g Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.3–1.35 am Luftkühler 3–4 Stunden unter häufigem Umschütteln erhitzt. Wird jetzt das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich das gebildete p-Tolil (4.4′-Dimethylbenzil) als feste Masse aus. Sie wird in einem Mörser mit stark verdünnter Natronlauge zerrieben, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an einmal krystallisiertem Produkt betrug 31 g. Blaser gibt als Ausbeute an Rohprodukt 12 g aus 15 g Toluoïn an.

Zur Umwandlung des Tolils in Tolilsäure hält man es nach Blaser in einem Kupferkolben von etwa 1 Liter Inhalt mit ungefähr 10 %-iger Kalilauge (500 ccm auf 8 g Tolil) während 18 Stunden am Rückflußkühler in

gelindem Sieden. Die alkalische Lösung wird filtriert und das noch heiße Filtrat mit warmer, etwa 12 %-iger Salzsäure (D = 1.06) übersättigt. Die so erhaltene Tolilsäure schmilzt bei 131°; nach Gisiger liegt der Schmelzpunkt der umkrystallisierten Tolilsäure bei 134°. Man kann aber die verlustreiche Krystallisation (aus heißem Wasser) unterlassen und die Säure vom Schmelzpunkt 131° ohne weiteres zu den Kondensationen verwenden.

Die Diphenylenglykolsäure[1] ist zwar schon seit langem (1877) bekannt, doch sind erst in letzter Zeit genaue Vorschriften für ihre Darstellung ausgearbeitet worden. Ich habe zwei derselben wiederholt, nämlich die von Bistrzycki und Franz von Weber[2] und die von Staudinger[3]. Die erstere dieser beiden Vorschriften lautet folgendermaßen: 10 g fein gepulvertes Phenanthrenchinon rührt man in einer Porzellanschale mit etwa 90 ccm 10 %-iger Natronlauge an und erhitzt sodann die Mischung 1 ½ Stunden lang zum lebhaften Sieden unter zeitweiser Erneuerung des verdampfenden Wassers. Die so erhaltene dunkelbraunrote Lösung wird von einer kleinen Menge eines unlöslichen Reaktionsproduktes (unbekannter Natur) abfiltriert, noch heiß mit 200–300 ccm Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Allmählich scheidet sich dann die Diphenylenglykolsäure in gelblich gefärbten Kryställchen ab. Nach einmaliger Krystallisa-

[1] Heinrich Caro, Ber. **10,** 125 (1877). Vergleiche auch Paul Friedländer, Ber. **10,** 126, 534, sowie Anschütz und Japp, Ber. **11,** 211 (1878).

[2] Vergl. E. Weber, Inaug.-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1905, S. 19.

[3] Ber. **39,** 3062 (1906).

tion erhält man etwa 7 g fast farblose, glänzende Blättchen, die ein halbes Molekül Krystallwasser enthalten. Durch längeres Trocknen bei 80° lassen sie sich leicht entwässern und schmelzen dann bei 162°.

Staudinger beschreibt die Darstellung der Diphenylenglykolsäure wie folgt: « Die Säure wurde durch 1 ½-stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 40 g technischem Phenanthrenchinon mit 1 Liter Doppelnormalnatronlauge dargestellt. Wenn man die überschüssige Lauge mit konzentrierter Salzsäure genau neutralisiert und dann von dem so gefällten harzigen Produkte filtriert, so scheidet sich beim Ansäuern sofort fast reine Säure aus (Ausbeute 70–75 %) ». — Nach meinen Erfahrungen empfiehlt sich die letztgenannte Vorschrift weniger als die erstere. Eine dritte Vorschrift rührt von Julius Schmidt und Karl Bauer [1] her.

Die 1-Oxy-2-naphthoesäure (gewöhnlich kurzweg α-Oxynaphthoesäure genannt) stand mir anfänglich nur als nicht ganz reines technisches Produkt zur Verfügung, das sich nach der Vorschrift von Anschütz, Weber und Runkel [2] bequem reinigen ließ. Zu diesem Zwecke wurde die Handelssäure (30 g) in heißem Ammoniakwasser (600 ccm des 10 %-igen Ammoniakwassers mit 200 ccm Wasser verdünnt) gelöst und die kochende Lösung filtriert. Beim Erkalten krystallisiert das ziemlich schwer lösliche Ammoniumsalz aus. In dem Filtrate bleiben noch reichliche Mengen des Salzes, die nach Zusatz von Ammoniumchlorid größtenteils auskrystallisieren. Übersättigt man die wäßrige

[1] Ber. **38,** 3757 (1905).
[2] Ann. der Chem. **346,** 361 (1906).

Lösung des Ammoniumsalzes mit verdünnter Salzsäure, so fällt die α-Oxynaphtoesäure bereits genügend rein aus in einer Ausbeute von 27 g, d. h. 90 % der möglichen Menge, und mit dem richtigen Schmelzpunkt 191°. Für die späteren Versuche wurde die reine Säure der Firma C. A. F. Kahlbaum benutzt.

Nach Schmitt und Burkard[1] bilden sich der Methyl- und der Äthylester (Schmelzpunkt 78°, bezw. 49°) der α-Oxynaphthoesäure « bei mehrstündigem Erhitzen der Säure mit Methyl- resp. Äthylalkohol und Schwefelsäure. » Dagegen gelang es Lassar-Cohn und J. Löwenstein[2] nicht « die Säure in absolut-alkoholischer Lösung durch genügendes Einleiten von salzsaurem Gas zu verestern. » Sie blieb vielmehr dabei unverändert. Jedoch konnten die letztgenannten Autoren den gewünschten Äthylester aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid im Einschlußrohr bei 100° gewinnen.

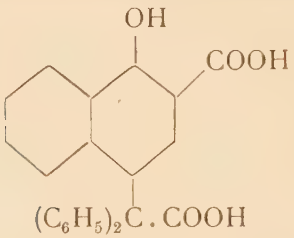
Bei einem Esterifizierungsversuche mit Methylalkohol und Salzsäuregas erhielt auch ich keinen Ester, wohl aber beim Erhitzen der Säure (3 g = 1 Mol.) im Einschlußrohr mit Methyljodid (2.5 g = 1.1 Mol.) und alkoholischem Kali (1.1 g Ätzkali = 1.2 Mol.), sowie bei der Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali. Der erhaltene Ester besaß den richtigen Schmelzpunkt 78°, war jedoch in unbefriedigender Ausbeute entstanden. Die Methylierungsmethoden bedürfen noch der Ausarbeitung, weshalb nähere Angaben über die befolgte Arbeitsweise vorläufig unterbleiben sollen.

[1] Ber. **20,** 2700 (1887). Vergl. E. Hübner, Monatsh. **15,** 733 (1894).

[2] Ber. **41,** 3365 (1908).

Kondensation von Benzilsäure mit α-Oxynaphthoesäure:

(4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylessigsäure,



Die Paarung von Benzilsäure mit Phenolen läßt sich in dreierlei Weise ausführen: 1. Durch Verwendung von wasserfreiem Zinntetrachlorid in Benzollösung, eine Methode, mit Hilfe welcher nach dem Vorgange von Bistrzycki und Nowakowski [1] die meisten Kondensationen dieser Art im allgemeinen mit gutem Erfolge durchgeführt worden sind. 2. Durch Anwendung einer kalten Lösung von konzentrierter Schwefelsäure (ein Raumteil) in Eisessig (zwei Raumteile) als wasserabspaltendes Mittel, eine von Fries und Kohlhaas [2] herrührende Vorschrift, die bis jetzt nur beim Resorcin und beim gewöhnlichen Phenol [3] erprobt worden ist, hier allerdings mit recht befriedigendem Erfolge. 3. Durch Erhitzen der Reaktionskomponenten ohne Zusatz eines Kondensationsmittels nach Hans von Liebig. [4] Wie im hiesigen Laboratorium festgestellt,

[1] Ber. **34,** 3063 (1901).

[2] Kohlhaas, Dissertation, Marburg, 1905.

[3] P. Keim, Dissertation (Gießen), Verlag von R. Trenkel, Berlin, 1909, S. 8 und 12. Vergl. hierzu Graf Rostworowski, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1911, S. 22.

[4] Ber. **41,** 1644 (1908).

läßt sich dieses Verfahren nur für verhältnismäßig kleine Mengen verwenden und liefert auch dann vielfach unbefriedigende Ausbeuten.

Für den vorliegenden Fall bewährte sich das Zinntetrachlorid so gut, daß kein Grund vorlag, diese Methode zu verlassen.

Eine auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochende Lösung von 12.13 g Benzilsäure (1 Mol.) und 10 g α-Oxynaphthoesäure (1 Mol.) in 500 ccm reinem Benzol wird allmählich mit 13.9 g = 6.3 ccm wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 Mol.) versetzt. Die Mischung wird noch eine halbe Stunde im Sieden gehalten. Ihre anfangs rotbraune Farbe geht nach Zusatz des Chlorids in eine schwarzbraune über. Da die neu entstehende Säure in Benzol wenig löslich ist, so fällt sie während des Kochens zum größten Teil aus. Am Ende wird die Farbe heller (gräulich). Der Inhalt des Kolbens wird nach dem Erkalten mit salzsäurehaltigem Wasser einigemal kräftig durchgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Dann wird die Benzolschicht samt der gefällten Säure mit 65°-70° warmer etwa 10 %-iger Sodalösung wiederum durchgeschüttelt und stehen gelassen. Nach einigen Minuten trennt sich die obere benzolische Schicht von der unteren wässrigen. Man hebt die obere ab, filtriert die untere alkalische Schicht und übersättigt sie mit verdünnter Salzsäure. Der ausfallende weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf Porzellan getrocknet. Die so gewonnene rohe Säure wog 20 g, entsprechend einer Ausbeute von 93 % der berechneten.

Zur Krystallisation wird sie in Alkohol (von etwa 92 Gew.-Proz.), in dem sie recht schwer löslich ist, gelöst; auf Zusatz von heißem Wasser krystallisiert sie in fast farblosen, mikroskopischen, meist rhomben-

förmigen (auch sechsseitigen) Täfelchen. Da sich die Säure beim Schmelzen unter starker Gasentwicklung zersetzt, wird ihr Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden hoch gefunden, meist bei 237–238°. Ein frisch dargestelltes, durch Krystallisation und Umfällung gereinigtes Präparat zersetzte sich, schnell erhitzt, erst bei 240°. Nach Beendigung der Gasentwicklung hinterblieb eine dunkelrotbraune Schmelze. Sie wurde zur näheren Untersuchung in etwas größerem Maßstabe dargestellt und erwies sich als unlöslich in verdünnter Sodalösung; offenbar ist also beim Schmelzen Kohlendioxyd aus beiden Carboxylgruppen abgespalten worden. Das Reaktionsprodukt in reinem Zustande zu fassen, ist bis jetzt leider nicht gelungen.

Die Kondensationssäure ist auch in siedendem absolutem Alkohol oder Eisessig sehr schwer löslich, noch weniger in kochendem Toluol, fast unlöslich in Chloroform oder Äther.

Sie wurde zur Analyse bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1473 g Substanz gaben
0.4070 g Kohlendioxyd und
0.0650 g Wasser.

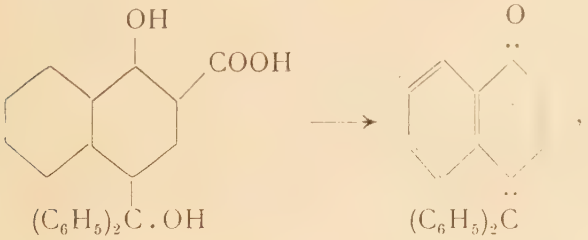
Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{18}O_5$:
75.36 % C	75.38 % C
4.90 % H	4.52 % H

Die Zahlen entsprechen der Zusammensetzung der erwarteten Säure, die nach der Gleichung

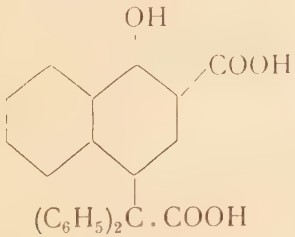
$$(C_6H_5)_2C(OH).COOH + C_{10}H_6(OH).COOH =$$

$$(C_6H_5)_2C.C_{10}H_5(OH).COOH + H_2O$$
$$\dot{C}OOH$$

entstanden ist. Daß der Benzilsäurerest in die Parastellung zum Naphtholhydroxyl eingegriffen hat, steht außer Zweifel, obschon es nicht speziell bewiesen worden ist; hierfür spricht auch, daß das aus der Säure entstehende Carbinol sich (unter Kohlendioxydabspaltung) zu einem Chinoïd anhydrisieren läßt



wie später gezeigt werden soll. Eine solche Anhydrisierung wäre nicht zu erwarten, wenn der Benzilsäurerest etwa in die m-Stellung zum Naphtholhydroxyl eingetreten wäre, was schon an sich, aller Erfahrung zufolge, äußerst unwahrscheinlich wäre. Ebensowenig wahrscheinlich wäre die Anhydrisierung zu einem Chinoïd, wenn der Benzilsäurerest sich mit dem zweiten Naphthalinkern etwa in der Peristellung vereinigt hätte, sodaß die Formel



für die vorliegende Säure unbedenklich angenommen werden darf.

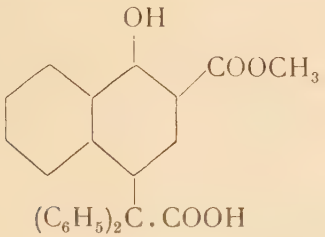
Mit kalter konzentrierter Schwefelsäure verrieben, geht die Dicarbonsäure langsam, mit anfangs schwach violetter, allmählich sich vertiefender Farbe in Lösung; eine Entwicklung von Kohlenoxyd (Seite 47) ist bei Zimmertemperatur kaum sichtbar, auch wenn man statt der konzentrierten Schwefelsäure (von etwa 94 %) eine Mischung [1] von Eisessig und absoluter Schwefelsäure verwendet, die etwa 10 Gewichtsprozent an Eisessig enthält.

Beim Schütteln mit verdünnter Sodalösung löst sich die Dicarbonsäure schon in der Kälte; aus einer hinlänglich konzentrierten, heißen derartigen Lösung läßt sich das Natriumsalz durch Zusatz von kalt gesättigter Kochsalzlösung zur Ausscheidung bringen. Es krystallisiert aus der heißen Lösung in mikroskopischen Warzen.

Leichter noch ist das Ammoniumsalz zu erhalten. Es krystallisiert in mikroskopischen, flachen, an beiden Enden zugespitzten Nädelchen (Wetzsteinform) nach Zusatz von Ammoniumchlorid zu einer mäßig konzentrierten, heißen ammoniakalischen Lösung der Säure. Wird die Säure aus letzterem Salze durch Zusatz von verdünnter Salzsäure gefällt und umkrystallisiert, so weist sie denselben Schmelzpunkt auf, wie vorher. Man kann die Überführung der Säure in ihr Ammoniumsalz zur Reinigung derselben an Stelle der Krystallisation benutzen. Die Verluste sind dabei nur gering.

[1] Vergl. Graf Rostworowski, Inaug.-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1911, S. 81.

(4-Oxy-3-carbmethoxy-1-naphthyl)-diphenylessigsäure,



Ähnlich der α-Oxynaphthoësäure selbst läßt sich auch ihr Methylester (siehe S. 33) mit Benzilsäure kondensieren, wenn man eine Lösung von 0.9 g des Esters (1 Mol.) und 1.5 g Benzilsäure (1 Mol.) in Benzol unter Zusatz von 1.2 g = 0.55 ccm Zinntetrachlorid (1 Mol.) eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in der S. 35 angegebenen Weise weiter behandelt. Die Ausbeute an roher Estersäure betrug 1.4 g, d. h. 76 % der theoretisch berechneten Menge. Sie wurde aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert und dabei in farblosen, mikroskopischen, wohlausgebildeten, relativ dicken Täfelchen erhalten. Dieselben zersetzen sich unter Gasentwicklung bei etwa 229°; da schon vorher starke Bräunung eintritt, läßt sich diese Temperatur nicht sehr scharf angeben.

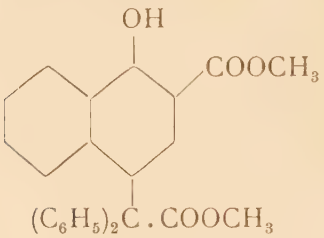
Zur Analyse wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.1630 g Substanz gaben
0.4520 g Kohlendioxyd und
0.0772 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_5$:
75.63 % C	75.73 % C
5.26 % H	4.85 % H

Fügt man Ammoniumchloridlösung zu der heißen Lösung der vorliegenden Estersäure in verdünntem Ammoniakwasser, so krystallisiert das entsprechende Ammoniumsalz beim Erkalten in mikroskopischen Nadeln aus, die zu konzentrischen Büscheln gruppiert sind.

(4-Oxy-3-carbmethoxy-1-naphthyl)-diphenylessigsäure-methylester,



Zur direkten Methylierung der Oxydicarbonsäure wurden 2 g derselben (1 Mol.), 1.2 g Kaliumhydroxyd (3 ½ Mol. [1]), gelöst in 10 ccm Methylalkohol, und 3.2 g Methyljodid (4 ½ Mol.) im Einschmelzrohr 5 Stunden lang auf 100° erhitzt. In dem erkalteten Rohr findet sich der Ester als gelblicher, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Das Filtrat enthält eine nur so geringe Menge desselben, daß sich seine Verarbeitung nicht lohnt. Der rohe Ester wurde zunächst mit Wasser, sodann mit sehr verdünnter Kalilauge digeriert, um ihn von Kaliumjodid und eventuell unveränderter Säure zu befreien. So wurde ein Rohprodukt erhalten (1 g = 47 % der theoretisch möglichen Ausbeute), das aus kochen-

[1] Die Berechnung setzt voraus, daß das verwendete Ätzkali 85 %-ig ist, was meist der Fall ist.

dem Methylalkohol, in dem es allerdings ungemein schwer löslich ist, auf Zusatz von wenig Wasser krystallisiert werden kann. Es scheidet sich dabei in mikroskopischen, farblosen Täfelchen aus, die zum Teil sechsseitig ausgebildet sind. Sie sind leicht löslich in siedendem Benzol, aus dem sie auf Zusatz von Ligroïn in Aggregaten mikroskopischer Prismen krystallisieren.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 211 212° und bleibt auch nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroïn unverändert.

In konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur löst sich der Ester beim Schütteln mit gelblichgrüner Farbe, die beim Erwärmen in ein dunkles Orangebraun übergeht.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol wird der Ester verseift, jedoch ziemlich langsam.

Zur Analyse wurde er bei 100° getrocknet.

0.1806 g Substanz gaben
0.5048 g Kohlendioxyd und
0.0890 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{15}(COOCH_3)_2OH$:	Berechnet für $C_{23}H_{15}(COOCH_3)_2OCH_3$:
76.23 % C	76.06 % C	76.36 % C
5.47 % H	5.16 % H	5.45 % H

Wie man sieht, gestattet die Analyse keine sichere Entscheidung darüber, ob ein Dimethyl- oder ein Trimethylderivat vorliegt. Man könnte die Bildung des letzteren mit Rücksicht auf den angewandten Überschuß von Alkali und Methyljodid als wahrscheinlich

erwarten. Doch ist daran zu erinnern, daß ein Phenolhydroxyl in Orthostellung zu einer Carbonylgruppe sich oft als (durch Alkyljodid und Alkali) nicht alkylierbar erwiesen hat, so bei den Oxyxanthonen [1], Oxyanthrachinonen [2], Oxyflavonen [3] und bei Oxyketoncarbonsäuren [4]. Die Dimethylierung von 1-Oxy-2-naphthoesäure selbst mit Methylalkohol, Kalilauge und Methyljodid ist von E. Hübner [5] untersucht worden; sie verläuft nicht quantitativ.

Die der o-Oxycarboxydiphenylessigsäure entsprechende ditolylierte Säure ist im weiteren Verlaufe der vorliegenden Untersuchung (S. 66) gleichfalls methyliert worden und hat einen Ester mit nur zwei Methoxylgruppen ergeben, wie nach der Methode von Zeisel festgestellt wurde. Danach ist anzunehmen, daß auch der oben beschriebene Ester nur zwei Methoxylgruppen enthält, indem höchst wahrscheinlich die beiden Carboxylgruppen der Säure, nicht aber das Naphtholhydroxyl, alkyliert worden sind. Man könnte zwar dagegen einwenden, daß das Produkt in diesem Falle wegen des freien Naphtholhydroxyls in verdünnter Kalilauge löslich sein sollte, was in Wahrheit nicht zutrifft. Allein es sind in den letzten Jahren so viele in Alkali unlösliche « Kryptophenole » [6] aufgefunden worden, daß diese Unlöslichkeit nicht mehr auffallend erscheint.

[1] v. Kostanecki, Ber. **26,** 71 (1893).

[2] Graebe, Ann. der Chem. **349,** 204 (1906).

[3] v. Kostanecki, Ber. **26,** 2902 (1893); **28,** 2309 (1895); **41,** 789 (1908).

[4] Tambor, Ber. **43,** 1882 (1910).

[5] Monatsh. **15,** 735 (1894).

[6] Vergl. z. B. Seeberg, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1910, S. 25.

Eine neue Untersuchung über die Alkylierbarkeit der α-Oxynaphthoesäure wäre erwünscht und ist im hiesigen Laboratorium in Aussicht genommen ; Dialkylderivate der Säure sind nämlich bisher in reinem Zustande nicht erhalten worden. Bei 5-stündigem Erhitzen des Methylesters der Säure mit methylalkoholischer Kalilauge und Methyljodid auf 140° wurde nur ein Teil des Esters weiter (zum Methoxynaphthoesäuremethylester) methyliert. Der unveränderte Anteil wurde, als das Rohprodukt in Äther gelöst und mit verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt wurde, von letzterer nicht aufgenommen [1], ein Verhalten, das im Einklang steht mit der erwähnten Unlöslichkeit des Dimethylesters der Kondensationssäure in verdünnter Kalilauge.

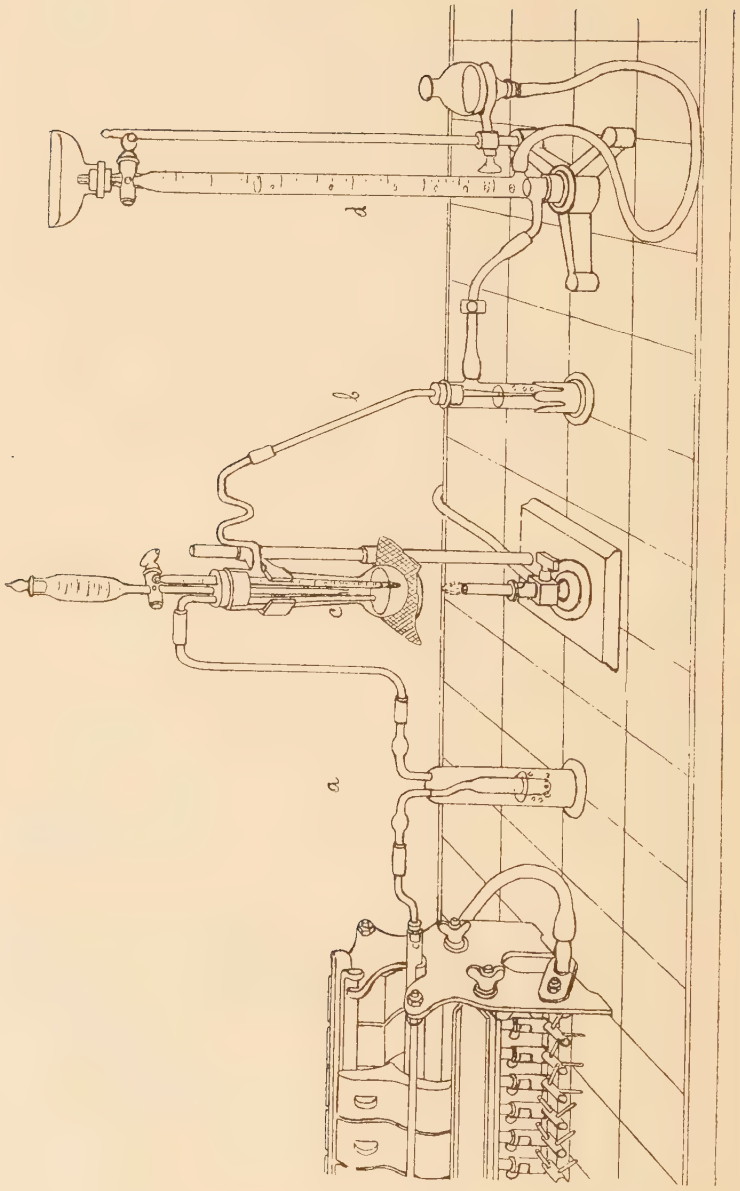
Kohlenoxydabspaltung aus der (4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylessigsäure.

Nach Bistrzycki und Herbst [2] spalten die p-Oxytriphenylessigsäure und ihre Analogen beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen die äquimolekulare Menge Kohlenoxyd aus der Carboxylgruppe ab und gehen dabei in die entsprechenden Carbinole über.

Um die (4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylessigsäure einer quantitativen Kohlenoxydabspaltung zu unterwerfen, wurde die im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Methode verwendet.

[1] E. Hübner Monatsh. **15,** 734 (1894).

[2] Ber. **34,** 3073 (1901); vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 63 (1906).



Eine kleine Menge (etwa 0.2 g) Substanz wird in ein ungefähr 75 ccm fassendes Rundkölbchen **c** mit nach oben erweitertem Halse eingewogen, an welchem ein mehrmals gebogenes Ableitungsrohr eingeschmolzen ist. Das Kölbchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein Thermometer, ein Gaseinleitungsrohr und einen Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure trägt. An das Kölbchen wird zunächst ein Gefäß **b** mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung, dann ein Azotometer **d** nach Schiff[1] angefügt.

Aus dem Apparat verdrängt man die Luft durch Kohlendioxyd, das durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt und in der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche **a** getrocknet wird. Nun läßt man aus dem Hahntrichter, dessen Ablaufrohr man schon vor dem Einsetzen des Stopfens mit reiner konzentrierter Schwefelsäure vollständig gefüllt hat, etwa 20 ccm der Säure auf die Substanz fließen. Erst beim Erwärmen auf 80–90° wird das Entweichen von Kohlenoxyd deutlich bemerkbar, das im Azotometer aufgefangen wird. Die stärkste Gasentwicklung ist bei ungefähr 110° zu beobachten. Bei 130° gehen nur noch Spuren von Kohlenoxyd über. Zur Sicherheit wurde die Temperatur schließlich kurze Zeit auf 150° gehalten, wobei keine Vermehrung des Gasvolumens mehr eintrat. Während des Versuches leitet man andauernd einen langsamen Strom von Kohlendioxyd durch den Apparat.

Die Substanz löst sich mit rot-violetter Farbe in der Schwefelsäure auf. Bei 120° wird die Lösung braun und zum Schluß (bei 150°) bräunlich-schwarz mit grünlichem Schimmer.

[1] Ber. **13,** 885 (1880).

Zur Bestimmung des nie fehlenden Gehaltes an Luft im Kohlenoxyd absorbiert man dieses, nachdem sein Volumen abgelesen worden ist, durch ammoniakalische Cuprochloridlösung. Der kleine übrigbleibende Gasrest, der Luftstickstoff, wird auf Luft umgerechnet und deren Volumen von dem abgelesenen Kohlenoxydvolum abgezogen.

Zwei Versuche gaben folgende Zahlen [1]:

I. 0.1890 g Substanz gaben (nach Abzug der beigemengten Luft)
9.73 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19.5° und 702 mm Druck.

II. 0.2464 g Substanz gaben
12.8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 707 mm Druck.

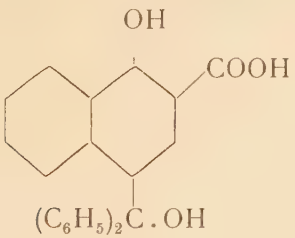
	Gefunden:		Berechnet für $C_{23}H_{18}O_5$—CO:
	I.	II.	
CO	5.47 %	5.60 %	7.04 %

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Volumina den berechneten nicht ganz. Vermutlich wird ein Teil der Dicarbonsäure beim Erwärmen sulfoniert und entzieht sich dann der Kohlenoxydabspaltung. Bei der präparativen Wiederholung dieser Reaktion (Carbinol-

[1] Für die Berechnung der abgespaltenen Kohlenoxydmenge eignen sich die Tabellen zur Berechnung von volumetrischen Stickstoffanalysen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886). Das dort angenommene Volumgewicht des Stickstoffs kann in diesem Falle ohne erheblichen Fehler statt des Volumgewichts des Kohlenoxyds in der Rechnung verwendet werden.

darstellung, siehe unten) konnte die Ausbeute an rohem Carbinol bis 88 % gesteigert werden, wenn die Temperatur auf nur 50–60° gehalten wurde. Doch dauerte dann der Prozeß erheblich länger, als für die analytische Bestimmung des Kohlenoxyds angängig gewesen wäre.

(4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylcarbinol,



Werden 10 g Oxycarboxynaphthyl-diphenylessigsäure mit 100 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure (D = 1.84) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so geht die Abspaltung von Kohlenoxyd nur sehr langsam vor sich ; wird dagegen die Mischung im Wasserbade auf 50–60° erwärmt, so ist die Reaktion nach etwa 2 ½ Stunden beendet ; auch beim Umschütteln des Kolbens läßt sich dann eine Entwicklung von Kohlenoxyd nicht mehr wahrnehmen. Die tief rotviolette Lösung wird nun abgekühlt und langsam, in dünnem Strahle, unter starkem Umrühren, in 1 ½ Liter Wasser gegossen, das sich in einem starkwandigen Becherglase (Filtrierstutzen) befindet. Durch Einstellen des letzteren in ein größeres Gefäß mit kaltem Wasser trägt man dafür Sorge, daß sich die Mischung nicht allzu stark erwärmt. Es scheidet sich ein flockiger, tief roter Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet wird. Er wiegt gewöhnlich 8.2 g, was einer Ausbeute

von 88 % der theoretisch möglichen entspricht. Das Rohprodukt ist unerwartet tief rot gefärbt. Krystallisiert man es aus 75 %-iger heißer Essigsäure unter Zusatz von heißem Wasser um, so erhält man die Verbindung in schon wesentlich heller, aber immerhin noch rötlich gefärbten, schimmernden, unregelmäßig begrenzten Blättchen. Auch die Krystallisation aus Aceton + Wasser ergibt ein noch gefärbtes Produkt. Werden aber die aus Essigsäure + Wasser erhaltenen Krystalle weiter aus Toluol umkrystallisiert, so verschwindet die Färbung fast ganz; es scheiden sich mikroskopische, flache, oft zu konzentrischen Aggregaten vereinigte Prismen aus, die nur noch ein wenig gelblich gefärbt sind. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, fängt die so gereinigte Substanz schon bei etwa 135° an sich zu bräunen und färbt sich dann allmählich so dunkel, daß die Beobachtung des Schmelzpunktes sehr erschwert wird. Gewöhnlich tritt bei 196–198° Zersetzung und völliges Schmelzen ein; sehr konstant ist diese Temperatur indessen nicht, was ja bei der offenbar schon vorher erfolgenden Veränderung der Substanz nicht verwunderlich ist. Die Schmelze (vergl. S. 54) ist tief rotbraun.

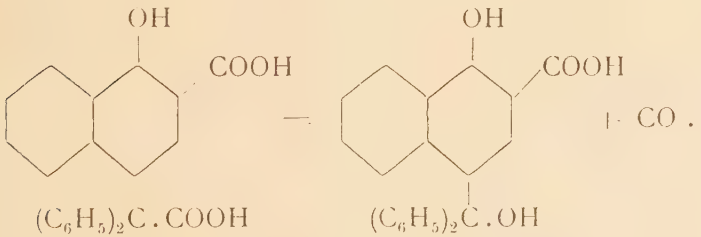
Zur Analyse wurde eine aus verdünnter Essigsäure krystallisierte Probe verwendet, die im Vakuum über Natronkalk und Calciumchlorid getrocknet worden war.

I. 0.1674 g Substanz gaben
0.4776 g Kohlendioxyd und
0,0797 g Wasser.

II. 0.1600 g Substanz gaben
0.4566 g Kohlendioxyd und
0.0773 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4$:
I.	II.	
77.81	77.83	77.84 % C
5.29	5.36	4.86 % H

Diese Zahlen entsprechen dem erwarteten, durch Austritt von Kohlenoxyd aus der beschriebenen Dicarbonsäure entstandenen Produkte. In Analogie zu den früher studierten Produkten der Kohlenoxydabspaltung aus Triarylessigsäuren (S. 43) ist das vorliegende als (4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylcarbinol zu betrachten :



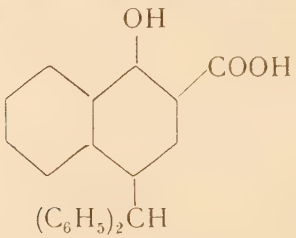
In siedendem Benzol, Toluol oder Chloroform ist diese Carbinolcarbonsäure schwer löslich, dagegen leicht, schon in der Kälte, in Alkohol oder Äther. Von Ligroin wird sie kaum aufgenommen ; aus Äther + Ligroin krystallisiert sie in kleinen Prismen. In kaltem Eisessig ist sie ziemlich löslich ; die anfangs gelbliche Lösung wird beim Erhitzen tief braunorange und behält diese Farbe beim Erkalten bei.

Beim Zerreiben mit einer 60 %-igen wäßrigen Lösung von Überchlorsäure färbte sich das Carbinol, indem es teilweise in Lösung ging, tief blauviolett. Es sei dabei erinnert, daß die Überchlorsäure nach vor

kurzem veröffentlichten Versuchen von Gomberg[1] und von K. A. Hofmann[2] mit zahlreichen Triphenylcarbinolen tief gefärbte, oft wohl charakterisierte Salze bildet.

Von verdünnter Sodalösung wird die Carbinolsäure beim Anwärmen gelöst, von Ammoniakwasser schon in der Kälte leicht aufgenommen. Durch vorsichtigen Zusatz von wenig Ammoniumchlorid zu der erwärmten Lösung läßt sich ein Ammoniumsalz aussalzen, das in dichten Büscheln mikroskopischer Nädelchen krystallisiert.

(4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylmethan,



Zur Umwandlung des vorstehend beschriebenen Carbinols in das entsprechende Methan wurde eine Lösung von 3 g des ersteren in etwa 150 ccm 95 %-iger Essigsäure unter Zusatz von 1.5 g Zinkstaub so lange in gelindem Sieden erhalten, bis die anfangs tief rote Farbe der Lösung in eine schwach gelbliche Färbung übergegangen war, was in etwa einer halben Stunde der Fall war. Nun wurde die Flüssigkeit von ungelöstem Zinkstaub noch heiß abfiltriert, dieser mit etwas Essigsäure ausgekocht und letztere wieder abfiltriert.

[1] Ann. der Chem. **370,** 159 (1909).
[2] Ber. **43,** 178 (1910).

Die vereinigten Filtrate wurden sofort mit viel Wasser versetzt und der ausgefällte schwach gelbliche Niederschlag ohne Verzug abgesaugt. Läßt man ihn nämlich mit der Mutterlauge auch nur kurze Zeit stehen, so färbt er sich bräunlich. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2.5 g, d. h. 87 % der berechneten Menge.

Der erhaltene Methankörper besitzt ein großes Krystallisationsvermögen; er läßt sich z. B. aus Aceton + Wasser in sehr schön ausgebildeten Prismen erhalten, die jedoch etwas rötlich gefärbt sind; auch aus Essigsäure krystallisierte Proben waren ähnlich gefärbt. Am reinsten läßt sich die Verbindung aus Benzol erhalten, in dem sie allerdings sehr schwer löslich ist. Sie krystallisiert daraus in farblosen, mikroskopischen Täfelchen, die sich unter starker Gasentwicklung und schwacher Gelbfärbung bei 207° zersetzen. In kaltem Aceton löst sich der Körper ziemlich leicht, in siedendem Alkohol dagegen ziemlich schwer, noch schwerer in kochendem Äther oder Toluol.

Beim Zerreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure wird das Methanprodukt nur schwierig aufgenommen und zwar mit grünlicher Färbung, die beim Erwärmen intensiver wird und in ein bräunliches Grün übergeht.

Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung:

0.1572 g Substanz gaben
0.4674 g Kohlendioxyd und
0.0748 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{18}O_3$:
81.09 % C	81.36 % C
5.28 % H	5.08 % H

Als Säure ist das Methanderivat in stark verdünnter Sodalösung löslich, erheblich allerdings erst beim Erwärmen, da das entstehende Natriumsalz schwer löslich ist.

Das Diphenyl-m-tolylmethan von Hemilian[1] strahlt ein sehr intensives blaues Licht aus, wenn man die ganz trockenen Krystalle in einer Glasschale mit einem Glasstabe im Dunkeln zerreibt. Diese « Triboluminescenz » beruht aller Wahrscheinlichkeit nach auf der Anwesenheit von Spuren einer Verunreinigung (vermutlich des entsprechenden Carbinols), die sich auch dadurch verrät, daß das Präparat beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure diese deutlich gelb färbt, während auf anderem Wege dargestelltes Diphenyl-m-tolylmethan keine oder fast keine Färbung hervorruft [2].

Mit Rücksicht auf diese Beobachtung wurden auch die Krystalle der vorliegenden Methancarbonsäure unter Innehaltung aller Vorsichtsmaßregeln im Dunkeln zerrieben. Eine Lichtentwicklung wurde dabei jedoch nicht wahrgenommen.

Verhalten des (4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylcarbinols beim Erhitzen für sich oder mit Wasser.

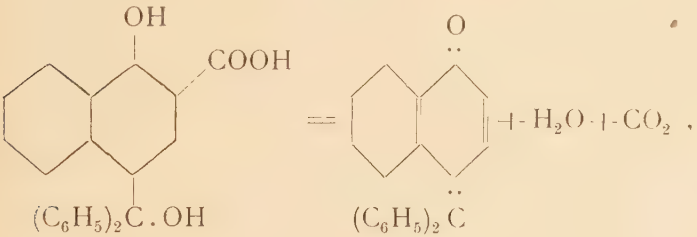
Das Seite 20–21 erwähnte p-Oxytriphenylcarbinol geht, wenn man es hoch genug erhitzt, unter Abspaltung von Wasser in Diphenylchinomethan über. Noch leichter erfolgt diese Wasserabspaltung bei dem analogen o-Kresyldiphenylcarbinol [3], nämlich schon bei 55–60°. Es war daher zu erwarten, daß auch das

[1] Ber. **16,** 2368 (1883); vrgl. auch Bistrzycki und Gyr, Ber. **37,** 1246 (1904).

[2] Bistrzycki und Gyr, Ber. **37,** 3697 (1904).

[3] Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. **36,** 3563 (1903).

oben beschriebene Oxycarboxynaphthyl-diphenylcarbinol beim Erhitzen mehr oder minder leicht Wasser abgeben würde unter Bildung eines Chinomethankörpers. Erfolgte diese Wasserabspaltung erst bei höherer Temperatur, so war es von vornherein wahrscheinlich, daß gleichzeitig auch Kohlendioxyd abgespalten werden würde unter Bildung von Diphenyl-p-naphthochinomethan :



wie ja auch die α-Oxynaphthoesäure selbst beim Schmelzen ein Molekül Kohlendioxyd und die Oxycarboxynaphthyl-diphenylessigsäure (S. 36) zwei Moleküle Kohlendioxyd abgeben.

Um den Gang der Reaktion bei der Carbinolsäure auch quantitativ zu verfolgen, wurden 0.9283 g derselben in ein Reagenzglas gebracht. Dasselbe war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, der ein Gaszu- und ein Gasableitungsrohr trug. Zu Anfang des Versuches wurde die feuchte Luft aus dem Apparate durch langes Durchleiten eines sorgfältig getrockneten, kohlendioxydfreien Luftstroms verdrängt. Dann wurde ein gewogenes Calciumchloridrohr und ein Kaliapparat angeschlossen und das Reagenzglas in einem Glycerinbade allmählich bis auf 230° erhitzt, unter beständigem, langsamem Durchleiten des erwähnten Luftstromes.

Bei zwei Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0.9283 g Substanz gaben
0.0786 g Wasser und
0.1100 g Kohlendioxyd.

II. 0.8813 g Substanz gaben
0.0654 g Wasser und
0.1060 g Kohlendioxyd.

Gefunden :		Berechnet für $C_{24}H_{18}O_4—H_2O—CO_2$:	
I.	II.		
8.46 %	7.42 %	4.86 %	Wasser
11.85 %	12.03 %	11.89 %	Kohlendioxyd.

Die gefundenen Mengen Kohlendioxyd stimmen, wie man sieht, mit den berechneten gut überein. Dagegen war die Gewichtszunahme des Calciumchloridrohrs bei weitem zu groß. Daß wirklich mehr Wasser abgespalten worden wäre, als die obige Gleichung verlangt, ist kaum anzunehmen. Wahrscheinlich dagegen ist, daß bei der ziemlich hohen Zersetzungstemperatur eine kleine Menge der Substanz (oder vom Spaltungsprodukt derselben) in das Calciumchloridrohr übersublimiert ist.

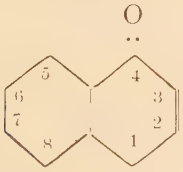
Der Erhitzungsrückstand (vergl. S. 48) dürfte der Hauptmenge nach aus dem gesuchten Naphthofuchson bestehen ; doch blieben die Versuche, dasselbe in krystallisierter Form daraus zu erhalten, bisher erfolglos. Ähnliche Mißerfolge sind übrigens öfters bei Versuchen, p-Oxytriarylcarbinole durch Erhitzen in die entsprechende Chinoïde überzuführen, beobachtet worden [1].

[1] Vergl. z. B. O. Dietsche, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1905, S. 32 ; A. Landtwing, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1906, S. 53 ; A. Blaser, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1909, S. 51 ; Bistrzycki und Fellmann, Ber. der D. Chem. Ges. **43**, 3586 (1910).

Im vorliegenden Falle sind die Bemühungen in dieser Richtung nicht lange fortgesetzt worden, da es inzwischen gelang, das gesuchte Naphthofuchson auf einem anderen Wege zu erhalten.

Bevor dies der Fall war, wurde noch ein anderes Verfahren zur Eliminierung der Carboxylgruppe probiert, nämlich 2-stündiges Erhitzen der Carbinolcarbonsäure mit Wasser auf 170° im Einschmelzrohr. Hierbei war eine Abspaltung von Kohlendioxyd zu erwarten, da die 1-Naphthol-2-carbonsäure selbst schon bei langem und heftigem Kochen (wenn auch nur ganz partiell) sich in α-Naphthol und Kohlendioxyd spaltet [1]. In der Tat erwies sich der nach dem Erhitzen fein gepulverte braune Rohrinhalt als in warmer, verdünnter Sodalösung unlöslich; er war also keine Carbonsäure mehr. Doch ließ er sich auch in diesem Falle nicht krystallisieren, weshalb auf seine weitere Untersuchung vorläufig verzichtet wurde.

9,9-Diphenyl-1,4-naphthochinomethan
(p-Naphthofuchson),



$(C_6H_5)_2C_{(9)}$

Nach zahlreichen Vorversuchen erwies sich endlich das Erhitzen des Oxycarboxynaphthyl-diphenylcarbi-

[1] Schmitt und Burkard, Ber. **20**, 2699 (1887).

nols mit verdünnter Kalilauge als geeignet zur Abspaltung der Carboxylgruppe, und zwar wurde die Reaktion zunächst so bewirkt, daß 1 g des Carbinols (1 Mol.) mit 12 ccm $n/_2$ Kalilauge (etwas mehr als 2 Mol.) im Einschmelzrohr eine Stunde lang auf 140–145° gehalten wurde. Der Rohrinhalt stellte dann eine tief braune Schmelze vor, die fein gepulvert und mit stark verdünnter Kalilauge unter gelindem Anwärmen digeriert wurde. Wider Erwarten löste sich das Produkt hierbei nicht auf (vergl. unten). Es wurde mit Wasser gut ausgewaschen und in kochendem absolutem Alkohol aufgelöst. Nach einigem Stehen fiel dann ein Niederschlag aus, der aus tief gelben, zu konzentrischen Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln bestand. Makroskopisch erscheint er als Aggregat gelber Körnchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 179°. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0.65 g, d. h. 78 % der theoretisch möglichen Menge.

Das Diphenylnaphthochinomethan ist in siedendem absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich ; sehr schwer in kochendem Äther, ziemlich leicht dagegen in kaltem Benzol, leicht in kaltem Chloroform. Es löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Färbung.

Später wurde festgestellt, daß sich der gleiche Körper bequemer erhalten läßt durch etwa 7-stündiges Kochen der Oxycarbinolcarbonsäure (3 g = 1 Mol.) mit normaler Kalilauge (18 ccm = etwas mehr als 2 Mol.) in einem Rundkölbchen (aus Resistenzglas) am Rückflußkühler. Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag (1.8 g = 72 % der Theorie) wurde in der gleichen Weise gereinigt wie im vorigen Falle.

Zu den Analysen wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

I. 0.1628 g Substanz gaben
0.5338 g Kohlendioxyd und
0.0786 g Wasser.

II. 0.1688 g Substanz gaben
0.5525 g Kohlendioxyd und
0.0795 g Wasser.

III. 0.1786 g Substanz gaben
0.5844 g Kohlendioxyd und
0.0862 g Wasser.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{23}H_{16}O$:
	I.	II.	III.	
C %	89.43	89.27	89.24	89.61 % C
H %	5.36	5.23	5.36	5.20 % H

Diese Zahlen zeigen, daß nicht nur eine Abspaltung von Kohlendioxyd vor sich gegangen ist, sondern auch eine solche von Wasser, daß sich also statt des erwarteten Oxycarbinols das entsprechende Chinoïd gebildet hat im Sinne der Gleichung auf Seite 53. Daß das Oxynaphthyldiphenylcarbinol große Neigung zur Anhydrisierung zeigt, ist nicht auffallend, da eine solche bei vielen ähnlichen Oxycarbinolen bereits beobachtet worden ist. Überraschend dagegen ist, daß dieses Anhydrisierungsprodukt, das Chinoïd, nur äußerst schwer in das Oxycarbinol zurückverwandelt werden kann. Während das Diphenylchinomethan nach Bistrzycki und Herbst[1] sehr leicht Wasser (beziehungsweise Kalilauge) addiert, wenn man es in Alkohol löst, die äquimolekulare Menge normaler Kalilauge zusetzt und auf-

[1] Ber. **36**, 2337 (1903).

kocht, läßt sich das Naphthochinomethan, wie schon erwähnt, mit verdünnter Kalilauge digerieren, ohne eine Veränderung zu erleiden. Zur sicheren Feststellung der hier obwaltenden Verhältnisse wurde eine Probe des Naphthofuchsons in absolutem Alkohol gelöst, mit einigen Tropfen verdünnter Kalilauge versetzt und etwa 5 Minuten lang erhitzt. Der Alkohol wurde hierauf weggekocht und zu dem gebildeten (nicht abfiltrierten) Niederschlag, der das Kaliumsalz des Oxycarbinols enthalten konnte, Wasser hinzugesetzt. Wurde dieses nach dem Aufkochen abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, so fiel ein ganz geringer gelber Niederschlag aus, wahrscheinlich im wesentlichen das erwartete Oxycarbinol. Bei nochmaligem Aufkochen des letzteren Niederschlages mit verdünnter Kalilauge, ging er teilweise in Lösung, die nach der Filtration beim Ansäuern mit Salzsäure jetzt nur noch einen minimalen Niederschlag lieferte. Das Naphthochinoid besitzt also offenbar eine nur sehr geringe Neigung, in das entsprechende Oxycarbinol überzugehen.

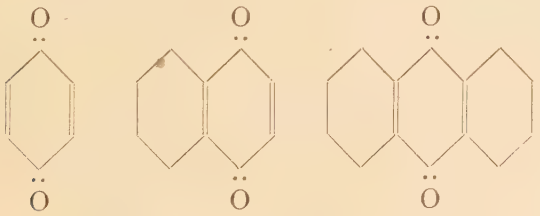
Es sei daran erinnert, daß auch bei Aurin und Rosolsäure die den Dioxychinoïden, z. B.

,

entsprechenden Trioxycarbinole nicht bekannt sind, und daß beim Erwärmen der Chinoïde mit normaler Kalilauge die Trikaliumsalze nicht entstehen. Die alkalische Lösung des Aurins bleibt nämlich dabei gefärbt. Würde ein Trikaliumsalz, $HO.C(C_6H_4.OK)_3$ gebildet

werden, so müßte die Lösung entfärbt werden, was bei Anwendung verdünnter Kalilauge nicht der Fall ist.

Noch verständlicher wird die Verschiedenheit des Diphenylnaphthochinomethans gegenüber dem Diphenylbenzochinomethan im Verhalten gegen Kalilauge durch die hochinteressanten Ausführungen von Willstätter und Parnas [1] über Benzochinon und α-Naphthochinon. Während man bisher geneigt war, das letztere als ein vollkommenes Analogon des ersteren zu betrachten, machen diese Autoren auf eine Reihe von Verschiedenheiten zwischen beiden Körpern aufmerksam und sagen unter anderem: « Die geringe Reaktionsfähigkeit von α- und β-Naphthochinon, d. h. die schwächere Tendenz, in das aromatische System überzugehen, führen wir darauf zurück, daß die an sich unbeständige Atomgruppierung von p- und o-Chinon gestützt wird (stabil gemacht wird) durch den aromatischen Kern, an den sie in Orthostellung angegliedert sind. Dieselbe Betrachtung gilt für das Anthrachinon. »



Der Übergang eines Chinomethans in das zugehörige Oxycarbinol bedeutet ebenfalls die Umwandlung eines chinoïden in ein benzoïdes (aromatisches) System, und es kann nun als Analogie zu der Beobachtung von Willstätter und Parnas gedeutet werden, wenn

[1] Ber. **40,** 1496 (1907).

dieser Übergang bei einem Naphthochinomethan sehr viel schwerer erfolgt, als bei einem Benzochinomethan.

Der im obigen benutzte Name entspricht der von Bistrzycki und Herbst gewählten Bezeichnung Diphenylchinomethan. v. Baeyer und Villiger [1] haben letzteren Körper p-Fuchson genannt. Analog kann man die vorliegende Verbindung auch als Diphenyl-1.4-naphthofuchson bezeichnen. Die in der Überschrift gewählte Bezifferung des Schemas entspricht dem Vorschlage von Stelzner [2] für die Bezifferung der p-Fuchsonformel.

Wie das p-Fuchson als Muttersubstanz der Triphenylmethanfarbstoffe gelten kann, so kann das Naphthofuchson als Stammkörper der Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe angesehen werden, falls diese einen naphthochinoïden Ring enthalten. Das ist indessen fraglich. Diese Farbstoffe [3] (vielleicht auch nur einige von ihnen) könnten nämlich auch benzochinoïd konstituiert sein, wie z. B. aus den folgenden beiden möglichen Formeln des Viktoriablaus B erhellt:

$$\text{I.}\quad \underset{\textstyle Cl}{H_5C_6 . HN} : C_{10}H_6 : C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{cases}$$

$$\text{II.}\quad \underset{\textstyle Cl}{(H_3C)_2N} : C_6H_4 : C\begin{cases} C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ C_{10}H_6 . NH . C_6H_5 \end{cases} .$$

Das Schema I findet sich bei Nietzki [3], das

[1] Ber. **37**, 2856 und 3209 (1904).

[2] Ber. **43**, 3765 (1910).

[3] Über solche Farbstoffe vergl. z. B. Nietzki, Chemie der

Schema II dagegen bei Victor Meyer und Jacobson [1], sowie bei G. Schultz und Julius [2].

Als die eben beschriebene Darstellung des Naphthofuchsons aus 1-Oxy-2-naphthoësäure bereits durchgeführt und eben kurz mitgeteilt [3] worden war, erschien eine Arbeit von Reißert [4], die gleichfalls die Gewinnung eines carboxylfreien α-Naphtholderivates aus der α-Oxynaphthoësäure, nämlich des 4-Chlor-1-naphthols bezweckte. Zu diesem Ende chlorierte Reißert die genannte Säure und spaltete aus der erhaltenen 4-Chlor-1-oxy-2-naphthoësäure Kohlendioxyd ab.

Diese Entcarboxylierung gelingt nach seiner Erfahrung am besten, wenn man die Säure in Naphthalin oder in Nitrobenzol suspendiert und nach Zusatz von etwas Anilin auf 170-180° erhitzt, wobei Ausbeuten von 81–89 % erzielt werden. « Auch auf andere Weise — sagt Reißert — läßt sich die Carboxylgruppe abspalten, z. B. durch langes Kochen mit Natronlauge, oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150°, doch sind die dabei erhaltenen Produkte unrein und ihr Gehalt an Chlornaphthol gering. » Möglich, daß die von Reißert bevorzugten Verfahren auch für die Darstellung des Naphthofuchsons anwendbar sind. Das soll gelegentlich geprüft werden, obschon das Kochen mit normaler Kalilauge in diesem Falle ja zu einem ganz befriedigenden Erfolge geführt hat.

organischen Farbstoffe, V. Auflage, 1906, S. 173; vergl. auch M. Nathansohn und P. Müller, Ber. **22,** 1900 (1889), sowie Roscoe-Schorlemmer-Brühl, Lehrbuch, III, 935 (1896).

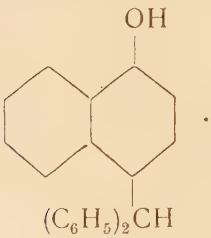
[1] Lehrbuch II, **2,** 463 (1903).

[2] Tabellarische Übersicht der künstlichen organischen Farbstoffe, Berlin, III. Aufl., 1897, S. 126.

[3] Chemiker-Zeitung **35,** 317 (1911).

[4] Ber. **44,** 865 (1911).

(4-Oxy-1-naphthyl)-diphenylmethan,



Zur Reduktion des p-Naphthofuchsons zum entsprechenden Oxymethankörper, wird 1 g des ersteren mit 95 %-iger Essigsäure und Zinkstaub (1 g) so lange gekocht bis die Farbe der anfangs tief roten Lösung in ein schwaches Gelb übergegangen ist (etwa 10 Minuten). Die kochende Lösung wird dann abfiltriert und erkalten gelassen. Dabei scheiden sich schwach gelb gefärbte, schöne, große, prismatische Krystalle aus in einer Ausbeute von 0.72 g = 71 % der Theorie.

Bei der Krystallisation dieses Körpers aus Benzol-Ligroïn erhält man ganz farblose Krystalle, die sich unter dem Mikroskop als konzentrisch angeordnete, kleine Prismen erweisen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 172°.

Zur Analyse wurden sie bei 100° getrocknet.

0.1763 g Substanz gaben
0.5728 g Kohlendioxyd und
0.0942 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{18}O$:
88.61 % C	89.03 % C
5.93 % H	5.80 % H

Die so erhaltene Verbindung ist identisch mit dem Oxynaphthyl-diphenylmethan, das Bistrzycki und Vlekke[1] durch Kondensation von Benzhydrol mit α-Naphthol erhalten haben, wie durch direkten Vergleich beider Substanzen (unter anderm auch durch den sogenannten « Mischschmelzpunkt ») festgestellt wurde. Zur weiteren Sicherung dieses Befundes wurde das obige Reduktionsprodukt acetyliert. Die entstandene Acetylverbindung schmolz, aus Benzol-Ligroïn oder Eisessig umkrystallisiert, bei 138 ½–140°, während Bistrzycki und Vlekke 139°, bezw. 140° fanden.

Als Ergänzung der Beschreibung, welche letztere Autoren für das Acetylprodukt geliefert haben, sei bemerkt, daß es aus Aceton + Wasser in mikroskopischen Nadeln erhalten werden kann und sich in kochendem Alkohol als ziemlich schwer löslich erweist. In konzentrierter Schwefelsäure löste sich die Acetylverbindung namentlich beim Anwärmen mit gelblichgrüner Farbe, wie übrigens auch der Oxymethankörper selbst.

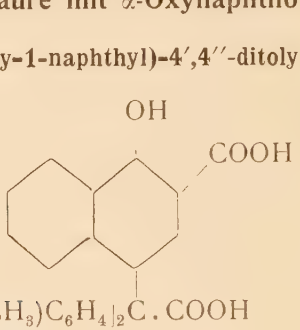
Die Feststellung, daß die auf beiden Wegen erhaltenen Oxymethanverbindungen identisch sind, sichert die angenommene Konstitution beider Verbindungen. Daß bei der Paarung von Benzhydrol mit α-Naphthol der Benzhydrolrest in den hydroxylierten Kern des 1-Naphthols eingreift, darf als ganz sicher angenommen werden, gilt somit auch von der Kondensation der Benzilsäure mit α-Oxynaphthoesäure. Einige Zweifel konnten jedoch darüber bestehen, ob der Benzhydrolrest in die 4- oder in die 2-Stellung zum Hydroxyl getreten sei. Durch die Bildung des Oxymethanderivates aus Naphthofuchson ist nun die 2-Stellung mit

[1] Vergl. Vlekke, Inaug.-Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1905, S. 46.

Bestimmtheit ausgeschlossen, demnach die 4-Stellung, die Bistrzycki und Vlekke bereits angenommen haben, gesichert.

Kondensation der p-Tolilsäure mit α-Oxynaphthoesäure:

(4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-4′,4″-ditolylessigsäure,



Um noch einen anderen Vertreter der Naphthofuchsongruppe darzustellen, wurden die vorstehend beschriebenen Reaktionen jetzt mit der p-Tolilsäure (p_2-Dimethylbenzilsäure) wiederholt.

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 3.4 g dieser Säure (1 Mol.) und 2.5 g 1-Oxy-2-naphthoesäure(1 Mol.) in 125 ccm reinem, trockenem Benzol werden allmählich 2.3 cm = 4.8 g wasserfreies Zinntetrachlorid (1 Mol.) hinzugegeben; dabei färbt sich die anfangs hell gelbbraune Lösung zunächst rötlichbraun und schließlich dunkelbraun. Nach etwa einstündigem Kochen läßt man die Lösung erkalten und schüttelt sie erst mit sehr stark verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser durch. Der so vom Zinntetrachlorid befreiten Benzolschicht wird die gebildete Dicarbonsäure durch wiederholtes Schütteln mit mäßig warmer 10 %-iger Sodalösung entzogen. Beim Ansäuern mit verdünnter

Salzsäure fällt die Dicarbonsäure als rosa gefärbter Niederschlag aus in einer Ausbeute von 5.6 g = 98 % der theoretisch möglichen. Auch wenn man das Reaktionsgemisch in vierfacher Menge anwendet, bleibt die Ausbeute fast dieselbe.

Die rohe Säure kann aus 90 %-iger Essigsäure unter Zusatz von Wasser krystallisiert werden, besser noch aus Alkohol + Wasser. Im letzteren Falle erhält man farblose, mikroskopische, rhombenförmige Täfelchen; an der Luft getrocknet und im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, fangen sie bei 205° an, sich bräunlich zu färben und schmelzen bei 216° unter Zersetzung und dunkelbrauner Färbung.

Die Verbindung ist in der Siedehitze sehr schwer löslich in Toluol, schwer in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

0.1736 g lufttrockene Substanz gaben
0.4674 g Kohlendioxyd und
0,0960 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{22}O_5 + C_2H_6O$:
73·43 % C	73·73 % C
6.14 % H	5·93 % H

Die Analyse läßt erkennen, daß die Säure in Form einer Molekülverbindung mit Alkohol vorliegt. In seiner bekannten Abhandlung « Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen » hebt A. Werner[1] die besondere Fähigkeit des Triphenylmethans und analoger Körper zur Bildung von Additionsverbindungen hervor; sie findet sich (wie auch im hiesigen Labo-

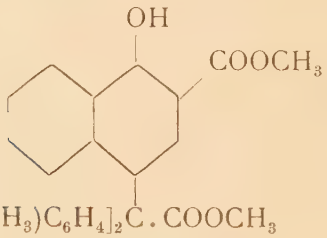
[1] Ber. **39**, 1283 (1906).

ratorium oft bemerkt worden ist) auch bei vielen Abkömmlingen des Triphenylmethans, in denen der Methanwasserstoff durch andere Radikale ersetzt ist. Der Alkohol der Molekülverbindung entweicht, wenn die Substanz im Trockenschrank auf 100° erhitzt wird, verhältnismäßig nur langsam.

Die Säure löst sich leicht in kalter verdünnter Sodalösung, in Natriumbicarbonatlösung erst beim Erwärmen. Das gebildete Natriumsalz läßt sich, falls diese Lösungen nicht allzu verdünnt waren, durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung als feinkörniges Pulver aussalzen.

Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird die Dicarbonsäure mit brauner Farbe aufgenommen, die beim Erwärmen einen Stich ins Violette erhält.

(4-Oxy-3-carbmethoxy-1-naphthyl)-4′.4′-ditolylessigsäure-methylester,



Mit Rücksicht auf den merkwürdigen Verlauf der Methylierung der Oxycarboxynaphthyl-diphenylessigsäure (S. 42) wurde nun auch die vorliegende ditolylierte Säure der Methylierung unterworfen.

2 g der Säure (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 2 g Kaliumhydroxyd (5 Mol.) in 10 ccm Methylalkohol und mit 4 g Methyljodid (6 Mol.) im Einschmelzrohr

6 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten des Rohres schied sich der gebildete Methylester, der ähnlich dem vorigen im Methylalkohol außerordentlich schwer löslich ist, ab. Er wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, mit stark verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt, abermals filtriert und aus Methylalkohol mit oder ohne Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert. So wurden farblose, rhombenförmige Täfelchen erhalten, die selbst bei hundertfacher Vergrößerung noch sehr klein erschienen. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 233°. In siedendem Benzol sind sie leicht löslich.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Esters führten zu Zahlen, welche besser auf ein Dimethyl-, als auf ein Trimethylprodukt stimmen.

I. 0,1633 g Substanz gaben
0.4558 g Kohlendioxyd und
0.0862 g Wasser.

II. 0.1758 g Substanz gaben
0.4927 g Kohlendioxyd und
0.0940 g Wasser.

Gefunden :		
	I.	II.
C	76.13 %	76.44 %
H	5.87 %	5.94 %

Berechnet für : $C_{25}H_{19}(COOCH_3)_2OH$	Berechnet für $C_{25}H_{19}(COOCH_3)_2OCH_3$
C 76.65 %	76.92 %
H 5.73 %	5.98 %

Dementsprechend lieferte auch eine Methoxylbe-

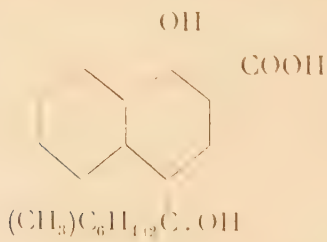
stimmung [1] nach Zeisel Werte, welche die Anwesenheit von nur zwei, nicht drei Methoxylgruppen erweisen.

0.1834 g Substanz gaben
0.1890 g Silberjodid.

Gefunden :		Berechnet für	
		$C_{22}H_{22}(COOCH_3)_2OH$:	$C_{22}H_{12}(COOCH_3)_2OCH_3$:
CH_3O	13.59 %	13.66 %	19.87 %

Es soll allerdings nicht verschwiegen werden, daß die Entmethylierung ganz auffallend schwierig vor sich ging ; erst nach etwa 1 ½-stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D = 1.7) begann die Abscheidung des Silberjodidnitrats. Es wurde die ursprüngliche Vorschrift von Zeisel [2] befolgt.

(4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-4′.4″-ditolylcarbinol.



1 g der vorstehend beschriebenen Säure wird mit 10 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure übergossen,

[1] Für die Ausführung der Methoxylbestimmung sage ich Herrn Stud. chem. Stefan Jabłoński besten Dank.

[2] Monatsh. **6**, 986 (1885) und **7**, 406 (1886).

wobei sich jene mit braunroter Farbe und unter ziemlich stürmischer Gasentwicklung (vrgl. dagegen S. 47) löst. Um die Reaktion zu beschleunigen, erwärmt man die Mischung auf 50-55°. Nach ungefähr 2 ½ Stunden läßt die dunkelrote, schwefelsaure Lösung auch beim Umschwenken kein Gas mehr entweichen. Sie wird in 150 ccm Wasser gegossen; das ausgeschiedene tief rot gefärbte Carbinol wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Porzellan getrocknet. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Sie bleibt bei Anwendung fünffacher Mengen unverändert.

Wird das Rohprodukt aus Aceton unter Zusatz von Wasser krystallisiert, so erhält man fast farblose, zu Büscheln vereinigte, mikroskopische Nadeln, die ein Molekül Wasser enthalten. Minder gut läßt es sich auch aus Toluol krystallisieren. Es schmilzt (nach der Krystallisation aus Aceton + Wasser) bei 116°, unter Zersetzung und Braunfärbung; die Bräunung der Substanz beginnt schon lange vorher.

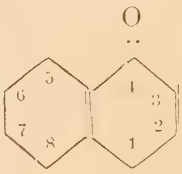
Die Verbindung ist in kaltem Aceton oder Äther leicht löslich, ziemlich leicht auch in siedendem Benzol oder Toluol. Es zeigt sich hierin der Einfluß der Methylgruppen, da die entsprechende diphenylierte Carbinolsäure (S. 49) in kochendem Benzol oder Toluol schwer löslich ist.

0.1674 g lufttrockene Substanz gaben
0.4617 g Kohlendioxyd
0.0927 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{22}O_4 + H_2O$:
75.22 % C	75.00 % C
6.15 % H	5.77 % H

Die vorliegende Carbinolsäure löst sich in sehr verdünntem Ammoniakwasser, besonders beim Erwärmen. Auch hier läßt sich durch Zusatz von Salmiaklösung das Ammoniumsalz der Säure in Flocken aussalzen, aus deren wäßriger Lösung verdünnte Essigsäure die Carbinolsäure rötlich gefärbt wieder ausfällt.

9.9-Di-p-tolyl-1.4-naphthochinomethan ([bp]$_2$-Dimethyl-p-naphthofuchson) [1],



$(CH_3 . C_6H_4)_2C(9)$

Analog der oben (S. 55) beschriebenen Darstellung des Diphenylnaphthofuchsons wurde 1 g der Ditolylnaphthylcarbinolcarbonsäure (1 Mol.) mit 9.4 ccm n/$_2$ Kalilauge (2 Mol.) im Einschmelzrohr 1 ½ Stunden auf 135–145° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene, zusammengeschmolzene, tief braune Masse im Mörser zerrieben, sodann mit verdünntem heißem Alkali digeriert, abfiltriert und ausgewaschen. Die Ausbeute an rohem Produkt betrug 0.7 g, d. h. 83% der berechneten Menge.

Aus Aceton scheidet sich die Substanz auf Wasser-

[1] Bezeichnung nach Baeyer und Villiger, Ber. **37**, 2856 (1904); **b** bedeutet die Benzolringe.

zusatz in braunorangen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop als zu büschelförmigen Aggregaten vereinigte, tief gelbe, flache Nadeln mit abgerundeten Spitzen erscheinen. Sie schmelzen bei 165°, sind mäßig löslich in siedendem absolutem Alkohol, ziemlich schwer in kochendem Aceton, dagegen ziemlich leicht löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, noch leichter in Chloroform. Die Lösung im Äther ist orangegelb gefärbt mit einem grünlichen Stich.

Eine Spur der Substanz färbt konzentrierte Schwefelsäure bräunlichrot.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers:

0.1603 g Substanz gaben
0.5228 g Kohlendioxyd und
0.0890 g Wasser.

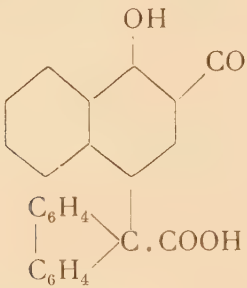
Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{20}O$:
88.95 % C	89.29 % C
6.17 % H	5.95 % H

Auch dieses Naphthofuchsonderivat erweist sich beim Kochen mit verdünnter wäßrig-alkoholischer Kalilauge als recht beständig.

Merkwürdiger Weise entstand dieses Naphthofuchson, im Gegensatz zu dem S. 56 beschriebenen, nicht, als die entsprechende Carbinolcarbonsäure mit normaler Kalilauge am Rückflußkühler 5 Stunden lang gekocht wurde. Man ist also gezwungen, sich des minder bequemen Erhitzens im Rohr zu bedienen.

Kondensation der Diphenylenglykolsäure mit α-Oxynaphthoesäure:

(4-Oxy-3-carboxy-1-naphthyl)-diphenylenessigsäure,



Analog der Benzilsäure vermag nach Bistrzycki und F. von Weber [1] auch die Diphenylenglykolsäure sich mit Phenolen zu paaren. Daher wurde nun zum Schluß auch noch letztere Säure mit 1-Oxy-2-naphthoesäure kondensiert.

3 g jener Säure (1 Mol.) und 2.5 g α-Oxynaphthoesäure (1 Mol.) werden in 100 ccm reinem Benzol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gelöst. Die anfangs gelbe Lösung wird auf Zusatz einer Mischung von 1.5 ccm = 3.2 g wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 ¼ Mol.) mit 10 ccm Benzol braun und nach einigen Minuten grünlichbraun, indem ein graues Produkt ausfällt.

Nach halbstündigem Kochen läßt man das Gemisch erkalten und schüttelt es, wie gewöhnlich, zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und

[1] Ber. **43**, 2497 (1910). Vergl. auch Amédée Schneider, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1910, S. 49.

schließlich mit 5 %-iger kalter Sodalösung[1] durch. Die mit verdünnter Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällte Säure wird zunächst nochmals umgefällt und hierauf aus Alkohol unter Zusatz von Wasser krystallisiert, was übrigens oft mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Ausbeute an Rohprodukt erreicht fast die theoretisch mögliche.

Die reine Substanz zersetzt sich, im Schmelzröhrchen erhitzt, wiederum bei nicht ganz konstanter Temperatur. So schmolz eine durch nochmaliges Auflösen in Soda, Wiederausfällung und Krystallisation aus Alkohol + Wasser gereinigte Probe bei 213°, nachdem sie von 170° an sich rot gefärbt hatte, bei steigender Temperatur aber wieder weiß geworden war. Eine zweite Substanzprobe der gleichen Darstellung, die in ein bereits auf 175° erhitztes Bad eingesenkt und dann schnell weiter erhitzt wurde, schmolz unter Gasentwicklung erst bei 223°, offenbar, weil sie während der kürzeren Erhitzungsdauer eine geringere Zersetzung erlitten hatte. Eine andere Probe der Dicarbonsäure, die durch das Ammoniumsalz gereinigt und hierauf nicht mehr krystallisiert worden war, zersetzte sich bei 219°. Als mittlere Zersetzungstemperatur, die übrigens auch tatsächlich beobachtet wurde, kann 221° gelten.

Zur Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet.

0.1746 g Substanz gaben
0.4831 g Kohlendioxyd und
0.0689 g Wasser.

[1] Heiße Sodalösung könnte in diesem Falle eine partielle Entcarboxylierung bewirken; vgl. Bistrzycki und F. v. Weber, Ber. **43**, 2498 (1910).

Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{16}O_3$:
75.46 % C	75.76 % C
4.38 % H	4.04 % H

Der Analyse zufolge liegt die erwartete Dicarbonsäure vor.

Sie ist in der Siedehitze schwer löslich in absolutem Alkohol, ähnlich auch in Aceton, noch weniger in Toluol oder Eisessig.

Von verdünnter Sodalösung wird die Säure schon in der Kälte glatt gelöst. Wie in früheren Fällen (S. 38, 66), läßt sich auch hier das Natriumsalz durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung aussalzen. Es fällt als feinkörniger Niederschlag aus. Ähnlich läßt sich auch das entsprechende Ammoniumsalz zur Ausscheidung bringen.

Wird die Dicarbonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so wird diese bei Zimmertemperatur kaum angefärbt, nimmt dagegen beim Erhitzen jene Säure mit tief grüner Farbe auf. Eine schwache Gasentwicklung wird erst bei ziemlich hoher Temperatur bemerkbar. Gießt man die erkaltete Lösung in Wasser, so fällt kein Niederschlag aus, wahrscheinlich weil eine Sulfonierung des Produktes stattgefunden hatte. Eine Carbinolcarbonsäure war also in diesem Falle nicht zu fassen, weshalb auch die angestrebte Darstellung des Diphenylen-naphthochinomethans unterbleiben mußte.

CURRICULUM VITAE.

Ich, Zofja Mazurkiewicz, geb. Zaleska, Tochter des Arztes Alexander Zaleski und seiner Gattin Wanda, geb. Piędzicka, wurde am 18. Dezember 1886 in Łęczyca (Königreich Polen) geboren. Nachdem ich die Maturitätsprüfungen in Płock im Jahre 1904 bestanden hatte, besuchte ich vom Wintersemester 1905/6 an bis zum Schlusse des Sommersemesters 1908 Vorlesungen an der philosophischen Fakultät der Jagellonischen Universität zu Krakau, wo ich mich vorwiegend naturwissenschaftlichen Studien widmete. Vom Wintersemester 1908/9 an studierte ich an der Universität Freiburg in der Schweiz und bestand daselbst am 13. März 1912 die mündliche Doktor-Prüfung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Laboratorien der folgenden Herren Professoren :

Bruner, Marchlewski, Morozewicz, Olszewski, Witkowski in Krakau, — Baumhauer, Bistrzycki, Daniels, Estreicher, Glücksmann, Gyr und Kowalski in Freiburg.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.